



Comportement des terres rares (REE) et des éléments fortement chargés (HSFE) pendant la différenciation précoce de la Terre sous faible fugacité d'oxygène

Camille Cartier

► To cite this version:

Camille Cartier. Comportement des terres rares (REE) et des éléments fortement chargés (HSFE) pendant la différenciation précoce de la Terre sous faible fugacité d'oxygène. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22525 . tel-01154212

HAL Id: tel-01154212

<https://theses.hal.science/tel-01154212>

Submitted on 21 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nº d'Ordre : D.U. 2525

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

Nº 809

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Pétrologie - Géochimie

par

Camille CARTIER

Titulaire du Master 2 Recherche « Magmas & Volcans »

**Comportement des terres rares (REE) et des éléments
fortement chargés (HFSE) pendant la différenciation
précoce de la Terre sous faible fugacité d'oxygène**

Soutenue publiquement le 11 décembre 2014 devant la commission d'examen composée de :

Dr. Tahar HAMMOUDA	Maître de Conférences - LMV - Clermont-Fd	Directeur de thèse
Dr. Maud BOYET	Chargée de Recherche - LMV - Clermont-Fd	Directrice de thèse
Pr. Guy LIBOUREL	Astronome - OCA - Valbonne	Rapporteur
Dr. Michael J. TOPLIS	Directeur de Recherche – IRAP – Toulouse	Rapporteur
Pr. Francis ALBARÈDE	Professeur - ENS - Lyon	Examineur
Pr. Pierre SCHIANO	Professeur - LMV - Clermont-Ferrand	Examineur

MERCI...

Merci à toutes celles et ceux qui ont participé à ce travail et m'ont soutenue pendant ces trois années de thèse.

Je souhaite en premier lieu remercier Tahar Hammouda et Maud Boyet pour le grand intérêt et l'attention qu'ils ont portés à mon travail du début à la fin du projet. La passion que vous avez pour la science, ainsi que votre disponibilité font de vous d'excellents directeurs de thèse. J'ai en particulier beaucoup apprécié la confiance que vous m'avez accordée dans mon travail, en étant en même temps toujours présents pour discuter, réfléchir, m'aider, et répondre à mes nombreux mails remplis de questions...

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de donner de leur temps pour participer à ce travail et en enrichir le propos. Je souhaite en particulier remercier Mike Toplis qui m'a, il y a maintenant 5 ans, fait découvrir cet univers merveilleux rempli de chondrites, de minéraux bizarres et de métal fondu.

Je remercie Régis Doucelance pour sa pédagogie et toute l'aide qu'il m'a apportée pour modéliser les coefficients de partage. Je remercie Ali Bouhifd d'avoir toujours été là pour discuter des données, mais aussi pour son soutien. Merci à tous les chercheurs qui se sont intéressés à mon travail.

Je remercie Jean-Luc Devidal pour les dizaines d'heures passées ensemble à la microsonde électronique, l'ICP-MS et Glitter. Merci de t'être autant intéressé à mon travail et de m'avoir aidé à obtenir ces analyses de qualité. Merci aussi à Jean-Marc Hénot de m'avoir patiemment formée au MEB. Merci enfin à Frank Pointud et Jean-Louis Fruquière pour leur gentillesse et leur aide avec la presse multi-enclumes, ainsi que la fabrication des nombreux assemblages.

Je remercie Cécile Sergère, Marie-Christine Auzolle, et Audrey Chazal d'avoir géré toute la partie administrative. Merci aussi à Eliane Bourachot et Marlène Tixier de ne pas m'avoir trop grondée pour la propreté aléatoire de mon bureau. Mais surtout merci à vous pour votre gentillesse.

Je remercie toute ma promo de M2... ah il s'en est passé des choses depuis cette époque d'insouciance où l'on faisait des combats de sous-bocks, la chasse au renard, et du body-board dans l'escalier du LMV (en toute légalité bien sûr). Je remercie tous les copains thésards et post-docs, et même si je vais me retenir de dire un truc aussi naze que « merci d'exister », je suis bien heureuse de vous avoir comme amis et je n'aurais jamais pu faire cette thèse sans vous. Merci pour l'incroyable pot de soutenance et les super cadeaux...

Un immense merci à Asmaa, Elodie, Nina et Manon. Vous m'avez énormément aidée dans le travail, en dehors du travail, et même si vous le savez déjà, vous êtes de super amies (mes belles).

Je remercie tout le personnel du restaurant du rectorat de m'avoir nourri et donné tant d'amour tous les midis, sans parler de l'incroyable surprise le jour J...

Merci aux copines de Samshabati, aux copains du Smooth Surge Crew, aux copains d'Akadoo, merci à tous les copains de Toulouse, de France et d'ailleurs...

Pour terminer, je remercie de tout mon cœur ma chère famille. Vous avez toujours cru en moi et si j'ai pu arriver jusque-là c'est grâce à vous : Maman, Papa, Jeanne, Paul, Loïs, Julie, Vincent, Brigitte, Mammick, Mamie et Papi, mais aussi les Chantelot, la nouvelle branche de la famille ! Gautier, merci pour tout, j'ai hâte de continuer l'aventure avec toi...

RÉSUMÉ

La Terre contient une quantité significative d'eau et son manteau est très oxydé par rapport aux conditions canoniques de la nébuleuse solaire, ce qui est contradictoire avec l'existence de son noyau métallique et sa position dans le Système solaire. Ceci implique que l'état rédox de la Terre ait augmenté au début de son histoire. Aujourd'hui, de nombreuses études suggèrent que cette évolution se soit faite à travers une accréation hétérogène. Ainsi les premières briques élémentaires de notre planète seraient constituées de matériel très réduit et une grande partie de la différenciation précoce (extraction du noyau et différenciation silicatée) se seraient donc déroulées en conditions très réductrices (entre IW-5.5 et IW-2). L'objectif de cette thèse est de mesurer l'impact de ces conditions sur le comportement des terres rares (REE) et des éléments fortement chargés (HSFE), et de modéliser leur répartition dans les différents réservoirs lors de la différenciation précoce de la Terre.

Nous réalisons une soixantaine d'expériences de fusion – cristallisation à l'équilibre de matériel chondritique à basse (5 GPa) et haute (26 GPa) pression, dans une gamme de conditions rédox allant de IW (tampon fer – wüstite) à IW-8. Afin de caractériser le paramètre fO_2 dans ces conditions extrêmes, nous développons un formalisme thermodynamique adapté, basé sur l'équilibre Si-SiO₂. En analysant les différentes phases à l'équilibre dans les différents échantillons, nous calculons et établissons la première banque de données de partage cristal (enstatite, bridgmanite = pérovskite silicatée, majorite) – liquide silicaté, métal-silicate et sulfure-silicate pour les HFSE et les REE en conditions très réductrices.

Grâce aux données enstatite – liquide nous développons un proxy de la fO_2 , basé sur le rapport D(Cr)/D(V) et grâce auquel nous mesurons la fO_2 de chondres de type I comme étant similaires aux conditions canoniques de la nébuleuse (IW-7). Nos données de partage métal – silicate prouvent que l'extraction du noyau terrestre n'est pas à l'origine d'un fractionnement des terres rares. Au contraire, en mesurant pour la première fois le spectre XANES du Nb²⁺ et du Ta³⁺ dans des verres silicatés à des teneurs de l'ordre du ppm, nous prouvons que le comportement de Nb et Ta est contrôlé par la fO_2 . En intégrant nos données de partage à un modèle d'accréation hétérogène nous montrons que la signature sous-chondritique en Nb/Ta de la Terre silicatée peut être le résultat de l'accréation d'un matériel chondritique évoluant avec le temps combinée à l'extraction du noyau en conditions réductrices, ce qui réfute l'hypothèse d'une Terre se formant à partir d'un matériel oxydé. Nos expériences de haute pression montrent que le partage des REE et des HFSE dans la majorite et la bridgmanite est très sensible à la fO_2 . De plus, le processus de dismutation du fer, invoqué pour expliquer l'augmentation de la fO_2 du manteau lors de la cristallisation de l'océan magmatique, ne semble pas être un mécanisme efficace en-dessous de IW. Enfin, nos données montrent que Ti, V, Cr, Mn, Nb et Ta sont chalcophiles en conditions très réductrices. L'extraction précoce d'un liquide sulfuré dans ces conditions a donc pu modifier les rapports élémentaires supposés chondritiques dans la Terre silicatée. L'extraction d'une importante quantité de FeS pourrait aussi être à l'origine d'un découplage Zr/Hf.

***fO_2 – conditions réductrices – accréation – REE – HFSE – presse multi-enclumes – chondrites à enstatites
noyau – Nb/Ta – chondre – enstatite – FeS – brigmanite – majorite – XANES***

ABSTRACT

The Earth contains significant amounts of water and its mantle is highly oxidized compared to the solar nebula canonical conditions, which is inconsistent with the existence of its metallic core and its location in the Solar System. This implies the redox state of the Earth has increased during its early history as suggested in heterogeneous accretion models. Thus, the first building blocks of our planet would have been made of highly reduced material, and the early Earth's differentiation (core extraction and silicate differentiation) would have taken place under highly reducing conditions (between IW-5.5 and IW-2). The aim of this thesis is to measure the impact of these conditions on rare earth elements (REE) and high field strength elements (HFSE) behavior, and model their distribution into the main reservoirs formed early in Earth's history.

We run about sixteen melting – crystallization experiments, starting from chondritic material and equilibrating it at low (5 GPa) and high (26 GPa) pressure, spanning a redox range going from IW (iron – wüstite buffer) to IW-8. In order to characterize the fO_2 parameter in these extreme conditions, we develop an adapted thermodynamic formalism, based on Si-SiO₂ equilibrium. Analyzing the various equilibrated phases within our experimental samples, we calculate and propose the first crystal (enstatite, bridgmanite = Mg-perovskite, majorite) – silicate liquid, metal – silicate, sulfide – silicate partition coefficients database for HFSE and REE under highly reducing conditions.

Using our enstatite-liquid data we develop a fO_2 proxy based on D(Cr)/D(V) ratio and we measure type I chondrule fO_2 as being similar to canonical nebular conditions (IW-7). Our metal-silicate partitioning data prove that Earth core extraction is not responsible for REE fractionation. On the contrary, recording for the first time Nb²⁺ and Ta³⁺ XANES spectra in silicate glasses and at ppm level concentrations, we prove that Nb and Ta behavior is mainly controlled by fO_2 . Using our partitioning data in a heterogeneous accretion model, we show that sub-chondritic Nb/Ta signature of the silicate Earth (14 ± 0.3) can be the result of the accretion of chondritic material changing with time, combined with the progressive extraction of the core in reducing conditions. This refutes the hypothesis of an oxidized material building the Earth. Our high-pressure experiments show that REE and HFSE partitioning in majorite and bridgmanite is very sensitive to fO_2 . Moreover, iron dismutation process, invoked to explain mantle fO_2 increase during magma ocean crystallization, does not seem to be an efficient mechanism below IW. Finally, our data show that Ti, V, Cr, Mn, Nb and Ta are chalcophiles under highly reducing conditions. Consequently, early extraction of a sulfide melt at an early and reduced stage could have modified chondritic elementary ratios in the silicate Earth. Extraction of a substantial amount of FeS may also cause a Zr/Hf decoupling.

***fO_2 – reducing conditions – accretion – REE – HFSE – multi-anvil apparatus – enstatite chondrites
core – Nb/Ta – chondrule – enstatite – FeS – brigmanite – majorite – XANES***

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE 1 : DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACES DANS LE SYSTEME SOLAIRE PRIMITIF	7
---	---

1. Les éléments traces et leurs affinités	8
1.1. Notion de partage	8
1.2. Classification géochimique des éléments	9
1.3. Classification cosmochimique des éléments	11
2. Le Système solaire : description générale	13
2.1. Le Soleil	14
2.2. Les planètes telluriques	15
2.3. La ceinture d'astéroïdes	16
2.4. Le Système solaire externe	18
3. Hétérogénéités dans la nébuleuse : le témoignage chondritique	20
3.1. Les chondrites : généralités	20
3.2. Classification des chondrites	23
3.3. Les chondres : généralités	25
3.4. Distribution du rapport Mg/Si	26
3.5. Distribution réfractaires – volatils	29
3.6. Distribution des isotopes	30
3.7. Distribution de la fugacité d'oxygène	35
3.7.1. Fugacité d'oxygène intrinsèque des chondrites	35
3.7.2. fO_2 et pétrologie	38
3.7.3. Fugacité d'oxygène intrinsèque des inclusions réfractaires	40
3.7.4. Fugacité d'oxygène intrinsèque des chondres	41
3.8. Turbulences dans la nébuleuse et répercussions sur la fO_2	42
4. L'accrétion planétaire : assemblage des briques élémentaires	46
4.1. De la poussière aux planétésimaux	46
4.2. La phase de croissance « boule de neige »	46
4.3. La phase de croissance oligarchique	47
4.4. Migration planétaire et impacts géants	47
4.5. La Terre et sa relation avec les chondrites	50
4.6. La formation de la Lune	52
4.7. Le vernis tardif	54

5. Redistribution des éléments au cours de la différenciation précoce	55
5.1. Les achondrites : témoins de la différenciation	56
5.2. Echelles de temps	58
5.3. Fusion et océans magmatiques	60
5.4. L'extraction du noyau	62
5.4.1. L'extraction précoce d'un liquide FeS	62
5.4.2. Le témoignage des éléments sidérophiles	63
5.4.3. Les modèles de formation du noyau	65
5.5. La cristallisation de l'océan magmatique	37
5.5.1. Fractionnement des éléments réfractaires lithophiles : un réservoir caché ?	67
5.5.2. Modèles de cristallisation	70
5.6. La Terre d'aujourd'hui	71
5.6.1. Structure et minéralogie de la Terre	71
5.6.2. L'état rédox du manteau terrestre	73

CHAPITRE 2 : APPROCHE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE 77

1. Choix et préparation de la poudre de départ	77
2. Expériences en presse multi-enclumes	80
2.1. Choix des matériaux	80
2.2. L'assemblage octaédrique	81
2.3. La presse multi-enclumes	82
2.3.1. Montage d'un octaèdre dans la presse	82
2.3.2. Déroulement d'une expérience	83
3. Préparation des échantillons pour l'analyse	84
4. Imagerie et analyse des échantillons expérimentaux	85
4.1. Imagerie et identification des phases au microscope électronique à balayage	85
4.2. Analyse des éléments majeurs à la microsonde électronique	85
4.3. Analyse des éléments trace à l'ICP-MS à ablation laser	87
5. Résultat des expériences	89
6. Détermination de valences in situ par spectroscopie XANES	92

CHAPITRE 3 : FUGACITE D'OXYGENE 95

1. Importance de la fO_2 en Sciences de la Terre et planétologie	95
2. Modélisation thermodynamique d'un système : Energie libre de Gibbs	96
2.1. Energie de Gibbs d'un équilibre	96
2.2. Etat chimique des composés	97
2.3. Enthalpies, entropies et volumes de réaction	100
2.3.1. Enthalpies et entropies de réaction	100
2.3.2. Volumes molaires	102

2.4. Activité chimique	104
2.4.1. Activité des oxydes dans le silicate	104
2.4.2. Activité des métaux dans le silicate	105
3. Etat redox d'un système chimique	107
3.1. Tampons rédox à haute pression et haute température	107
3.2. fO_2 intrinsèque des expériences	109
3.2.1. Calcul de fO_2	109
3.2.2. Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes	112

CHAPITRE 4 : PARTAGE ENSTATITE – LIQUIDE SILICATE EN CONDITIONS REDUCTRICES

115

1. Objectifs de l'étude.....	115
2. « Experimental study of trace elements partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacity and 5 GPa », article publié dans <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i>	116
1. <i>Introduction</i>	
2. <i>Methods</i>	
2.1. <i>Starting material</i>	
2.2. <i>Experimental procedure</i>	
2.3. <i>Analyses</i>	
2.4. <i>Oxygen fugacity</i>	
3. <i>Experimental results</i>	
3.1. <i>Phase assemblage</i>	
3.2. <i>Phase composition</i>	
4. <i>Discussion</i>	
4.1. <i>Effect of melt contamination on measured partition coefficients</i>	
4.2. <i>Partition coefficient modelling</i>	
4.3. <i>Results of modeling</i>	
4.4. <i>Effect of fO_2 on partition coefficients</i>	
5. <i>D(Cr)/D(V) as a broad fO_2 proxy</i>	
6. <i>Conclusions and implications</i>	
<i>References</i>	
<i>Supplementary Data 1</i>	
<i>Supplementary Data 2</i>	
3. Conclusions et perspectives	140

CHAPITRE 5 : PARTAGE METAL – SILICATE EN CONDITIONS REDUCTRICES

143

1. Objectifs de l'étude.....	143
2. Impact de la fO_2 sur le comportement de V et Cr	144
3. « Redox control on Nb/Ta fractionation during planetary accretion », lettre publiée dans <i>Nature Geoscience</i>	147
<i>Supplementary Information</i>	
4. « Evidence for Nb²⁺ and Ta³⁺ in silicate melts under highly reducing conditions: a XANES study », article soumis à <i>American Mineralogist</i>	162
1. Introduction	164
2. Experimental	165
3. X-ray absorption spectroscopy	167
3.1 Setup	167
3.2. Energy calibration	168
3.3. Data acquisition and processing	169
4. Results	171
4.1. Niobium	172
4.2. Tantalum	175
5. Conclusions and perspectives	177
References	179
5. Conclusions et perspectives	181

CHAPITRE 6 : PARTAGE ENTRE LES PHASES DE HAUTE PRESSION (26 GPA) EN CONDITIONS REDUCTRICES

183

1. Introduction	183
2. Méthodes	185
3. Résultats	186
3.1. Résultats expérimentaux	187
3.2. Composition des différentes phases	190
3.2.1. Analyse à la microsonde électronique	190
3.2.2. Analyses à l'ICP-MS à ablation laser	195
3.3. Coefficients de partage	197
3.3.1. Partage Mg-bridgmanite / liquide	197
3.3.2. Partage majorite / liquide	198
4. Discussion et perspectives	202

CHAPITRE 7 : PARTAGE SULFURE – SILICATE EN CONDITIONS REDUCTRICES	205
---	-----

1. Introduction	205
2. Méthodes	206
3. Résultats	207
3.1. Résultats expérimentaux	207
3.2. Composition du liquide sulfuré	208
3.2.1. Analyses à la microsonde électronique	208
3.2.2. Analyses à l'ICP-MS à ablation laser	211
3.3. Coefficients de partage sulfure / silicate	212
3.4. Coefficients de partage sulfure / métal	217
4. Discussion et perspectives	220

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	225
-------------------------------------	-----

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	229
-----------------------------	-----

ANNEXES	247
---------	-----

Annexe A : « **Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth: Impact of Earth's core formation** », article accepté dans *Earth and Planetary Science Letters*...247

Annexe B : « **A magma ocean on the enstatite chondrite (EL) parent body** », article en préparation.281

Annexe C : Tableau général des analyses réalisées à la microsonde électronique pour les expériences réalisées à 5 GPa321

Annexe D : Tableau général des analyses réalisées à l'ICP-MS pour les expériences réalisées à 5 GPa331

Annexe E : Calcul complet de la fO_2 des échantillons355

INTRODUCTION GENERALE

L'histoire précoce de la Terre a en grande partie déterminé la répartition des éléments chimiques dans les grands réservoirs, telle que nous la connaissons aujourd'hui. Le partage des éléments traces lors de la différenciation planétaire est contrôlé par de nombreux paramètres tels que la pression et la température, et parmi lesquels la fugacité en oxygène joue un rôle primordial.

Les chondrites et leurs constituants, instantanés du Système solaire en formation, témoignent de conditions rédox extrêmement variables (Figure 1). Tout d'abord les inclusions réfractaires, premiers condensats de la nébuleuse refroidissant, contiennent une proportion de Ti^{3+} (le titane est tétravalent en conditions terrestres actuelles) indiquant un environnement ultra-réducteur correspondant au gaz solaire (IW-7) (Simon et al., 2007 ; Grossman et al., 2008). Les chondres ont quant à eux probablement subi des épisodes de fusion – cristallisation répétés en présence de vapeurs tour à tour réductrices ou oxydantes, et dont la nature est toujours sujette à débat (Libourel et al., 2006 ; Alexander & Ebel, 2012 ; Jacquet et al., 2012 ; Marrocchi & Libourel, 2013). Enfin les minéraux présents dans la matrice des chondrites, en particulier ceux impliquant le soufre (sulfates et sulfures), le carbone (carbonates et carbures) et le silicium (silicates et alliages métalliques), impliquent une condensation dans des environnements gazeux présentant un rapport C/O extrêmement variable (Grossman et al., 2008 ; Lehner et al., 2013). Le caractère ubiquiste et la distribution de ces objets parmi les trois grandes familles de chondrites, les chondrites carbonées, les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatite, impliquent une zonation chimique du disque d'accrétion et une redistribution de la matière via des phénomènes turbulents (Shu et al., 2001 ; Wurm & Krauss, 2006 ; Remusat et al., 2010).

Les planètes telluriques se trouvent à l'intérieur de la limite des glaces et de la ceinture d'astéroïdes ce qui suggère une accrétion à partir d'un matériel « sec » (Morbidelli et al., 2012). De plus Mercure, Venus, la Terre et Mars contiennent une importante proportion de fer métallique, impliquant des conditions assez réductrices pour éviter l'oxydation du fer lors de la ségrégation de leurs noyaux (Wade & Wood, 2005). Pourtant la Terre contient une quantité significative d'eau et le manteau terrestre est aujourd'hui relativement oxydé par rapport aux conditions canoniques de la nébuleuse (Figure 1 ; Carmichael, 1991 ; Frost & McCammon, 2008). Ceci implique que l'état rédox de la Terre ait augmenté au début de son histoire.

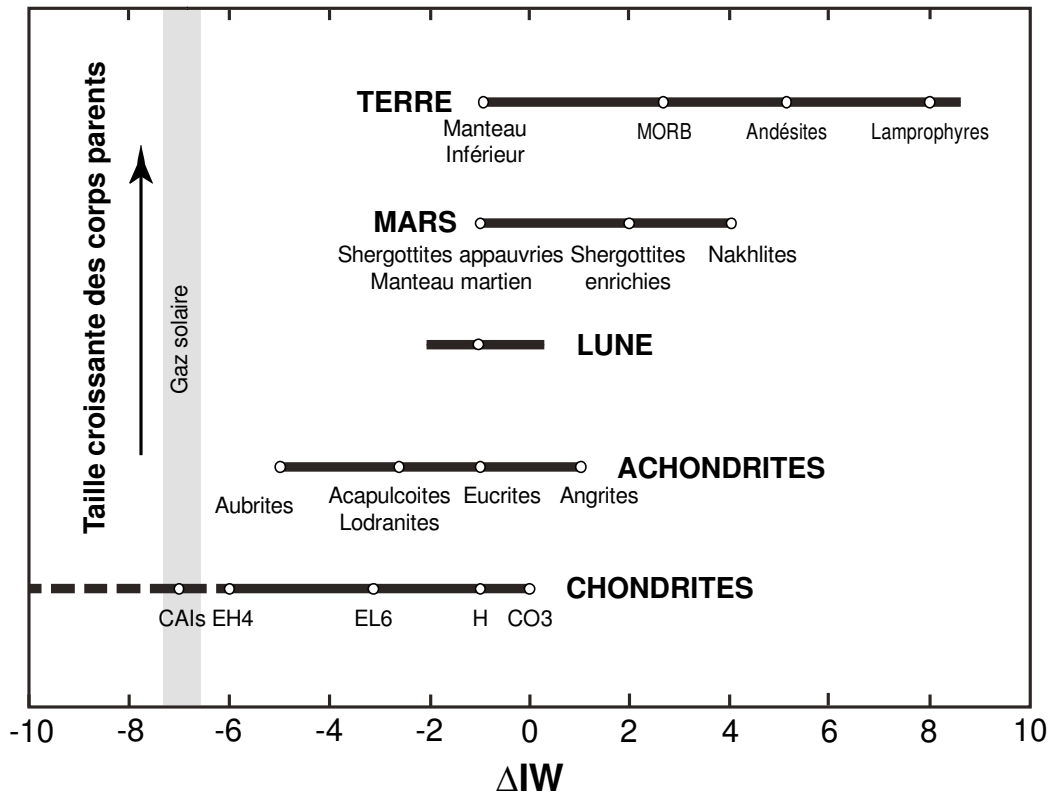


Figure 1 : Fugacité d'oxygène intrinsèque de différents objets du Système Solaire, exprimée relativement au tampon fer – wüstite (IW). Les valeurs terrestres proviennent de Carmichael (1991) et Frost & McCammon (2008). Les fO_2 des Acapulcoïtes et Lodranites ont été calculées en suivant la méthode de Williams (1971) à partir de données de Zipfel et al. (1995) et Papike et al. (1995). Les fO_2 des chondrites CO3 (carbonée), H (ordinaire) et EL6 (enstatite) sont de Brett & Sato (1984). Le point correspondant à la chondrite à enstatite EH4 provient de McCoy et al. (1999). La fO_2 des inclusions réfractaires (CAIs) provient de Grossman et al. (2008). La ligne pointillée représente les conditions rédox nécessaires à la formation de certains composants des chondrites tels que CaS ou FeSi, allant jusqu'au-dessous de IW-10 (Larimer & Buseck, 1974 ; Grossman et al., 2008). Les conditions canoniques de la nébuleuse sont représentées par une bande grise (Grossman et al., 2008).

Aujourd'hui, de nombreux scientifiques pensent que cette évolution s'est faite à travers une accréation hétérogène (Wood et al., 2006 ; Rubie et al., 2011). Ainsi les premières briques élémentaires de notre planète seraient constituées de matériel très réduit et une grande partie de la différenciation précoce (extraction du noyau et différenciation silicatée) se seraient donc déroulées en conditions très réductrices (entre IW-5.5 et IW-2). A la fin de l'accréation, période caractérisée par des impacts géants ayant donné naissance à la Lune, du matériel plus oxydé serait venu compléter la formation de la jeune Terre (Walsh et al., 2012 ; Jacobson & Morbidelli, 2014). Parmi les objets primitifs connus, les chondrites à enstatites pourraient être les briques élémentaires réduites nécessaires à la formation de la Terre (Javoy et al., 2010). Non seulement ces météorites sont les échantillons les plus réduits connus (Figure 1 ; Larimer & Buseck, 1974 ; Brett & Sato, 1984), mais elles ont aussi la particularité de présenter une grande

similarité isotopique avec les échantillons terrestres et lunaires (Javoy et al., 1984 ; Meisel et al., 1996 ; Dauphas et al., 2004 ; Trinquier et al., 2007 ; Trinquier et al., 2009 ; Clayton, 2010), ce qui suggère un lien de parenté et un réservoir nébulaire commun.

Les terres rares (REE) et les éléments fortement chargés (HFSE) sont des éléments très intéressants pour étudier l'évolution des réservoirs géochimiques. Ils offrent de plus plusieurs couples radioactifs qui permettent de contraindre la chronologie du Système solaire précoce et comprendre les processus de fractionnement chimiques produits au cours de ces épisodes de différenciation. Les modèles d'accrétion hétérogène et de ségrégation du noyau, de cristallisation de l'océan magmatique, ou encore de formation de la Lune se basent sur les coefficients de partage de ces éléments pour calculer le fractionnement des éléments traces au cours des processus de différenciation et leur évolution au sein des réservoirs créés. Le partage d'un élément est fonction de nombreux paramètres tels que la pression, la température, la structure cristalline ou amorphe des phases impliquées dans le phénomène, ainsi que la fugacité d'oxygène qui impose la spéciation de l'élément. Cependant, les modèles construits pour expliquer les signatures isotopiques ou les compositions chimiques des échantillons terrestres et lunaires utilisent jusqu'à présent des coefficients de partage de la littérature issus de travaux expérimentaux antérieurs qui ont généralement négligé l'impact éventuel de la fugacité d'oxygène pour les REE et les HFSE.

De nombreux indices suggèrent un comportement anormal de certains REE et HFSE dans l'histoire précoce de la Terre et de la Lune. Par exemple, de très anciens échantillons du manteau terrestre (travaux réalisés sur les roches archéennes d'Isua, 3,8 Ga, craton Groenlandais) montrent un découplage entre les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf (Rizo et al., 2011). Ces couples montrent généralement une corrélation positive puisque dans les conditions du manteau terrestre, les éléments fils sont plus incompatibles que les éléments pères. Or les laves d'Isua, dont la source s'est probablement créée durant l'Hadéen (4,45-4.32 Ga), montrent un découplage de ces deux systèmes. Ainsi l'hafnium était peut-être plus compatible que le lutétium à cette époque, dans des conditions bien différentes de celles du manteau actuel. De plus les éléments Nb et Ta, normalement classés comme éléments réfractaires lithophiles, se trouvent dans la Terre silicatée en proportions non-chondritiques ce qui implique un fractionnement précoce et anormal de ces deux éléments. Ce comportement surprenant pourrait être relié aux conditions rédox de la Terre primitive.

La problématique de ce travail est donc la suivante :

« *Quel est l'impact de la fugacité d'oxygène sur le comportement des REE et des HFSE lors de la différenciation précoce de la Terre ?* »

Afin de répondre à cette question nous avons visé tout au long de cette thèse les trois objectifs suivants :

- I- Etablir une banque de données de partage en conditions rédox variables, et couvrant la palette de fO_2 expérimentée par les objets primitifs, et pour les différents systèmes impliqués dans la différenciation précoce : métal – silicate et sulfure – silicate pour l'extraction du noyau, et pyroxène – silicate et bridgmanite (Mg-pérovskite) - silicate pour la différenciation silicatée, à basse et haute pression respectivement.
- II- Paramétrer avec précision le partage des REE et HFSE en fonction de la fO_2 .
- III- Utiliser les données pour modéliser les grands événements liés à l'histoire précoce de la Terre : la formation des chondres, la ségrégation du noyau, la cristallisation de l'océan magmatique et la formation de la Lune.

Ce manuscrit est divisé en sept chapitres organisés de la manière suivante :

Le **premier chapitre** est un état de l'art concernant la distribution des éléments traces dans le Système primitif. Nous présenterons dans une première partie la notion de partage des éléments ainsi que l'intérêt de travailler avec les REE et les HSFE. Nous dresserons ensuite une description générale du Système solaire afin de définir le contexte thématique. Puis nous passerons en revue les différentes facettes de la diversité chimique et isotopique enregistrée par les chondrites et nous mettrons en évidence le rôle de la fugacité d'oxygène sur cette diversité. Dans une quatrième partie nous expliquerons en quoi la dynamique d'accrétion a pu jouer un rôle crucial dans la redistribution des briques primitives pendant la formation des planètes, et nous étudierons dans ce contexte la relation Terre – Lune – chondrites. Enfin nous dresserons la liste des indices géochimiques délivrés par les échantillons terrestre et présenterons les différents modèles de différenciation précoce actuellement proposés pour expliquer la répartition des éléments traces dans les différentes enveloppes de notre planète.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la description des techniques et expérimentales et analytiques mises en œuvre au cours de ces trois années et présente une liste exhaustive des expériences réalisées. Ce chapitre a vocation à servir de référence concernant la méthodologie employée pour traiter les questions thématiques abordées dans les chapitres suivants.

Le **troisième chapitre** développe la notion de fugacité d'oxygène et le formalisme thermodynamique utilisé tout au long de cette thèse. Nous proposerons une méthode de calcul de fugacité oxygène intrinsèque adaptée à nos échantillons et discuterons les résultats obtenus en les comparants à ceux donnés par des méthodes plus classiques.

Le **quatrième chapitre** présente les coefficients de partage enstatite-liquide silicaté obtenus pour les REE et les HFSE en conditions rédox variables et réductrices. Afin de tester la robustesse de nos résultats expérimentaux et de comprendre la relation fO_2 – valence des éléments – coefficients de partage, nous mettrons au point une nouvelle méthode de modélisation cristallographique des coefficients de partage. Nous décrirons ensuite précisément l'effet de la fO_2 sur chacun des éléments univalents et multivalents et nous proposerons un proxy rédox basé sur le comportement des éléments multivalent Cr et V. Nous terminerons enfin par une étude de cas et utiliserons notre proxy pour déterminer les conditions rédox dans lesquelles se sont formés les pyroxènes de chondres de type I et type II. Ce chapitre est constitué d'un article publié dans le journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Le **cinquième chapitre** étudie l'impact de la formation du noyau sur le bilan chimique du système Terre-Lune. Nous présenterons dans un premier temps les coefficients de partage métal – silicate obtenus pour les HFSE (V, Cr, Nb et Ta) et nous les paramètrerons en fonction de la fO_2 . Nous utiliserons ensuite ces résultats expérimentaux pour réévaluer un modèle d'accrétion hétérogène et nous verrons en quoi le rapport Nb/Ta est un excellent traceur de fO_2 lors de la séparation silicate – métal. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article publié dans la revue *Nature Geoscience*. Enfin nous sonderons directement la valence de Nb et Ta dans nos échantillons en réalisant des mesures XANES et nous calibrerons la relation valence – fO_2 pour ces éléments dans les systèmes magmatiques. Ces résultats sont également présentés sous la forme d'un article soumis au journal *American Mineralogist*. En relation avec ce chapitre nous présenterons en Annexe des données de partage métal – silicate pour les terres rares Sm et Nd, résultats intégrés dans une étude acceptée pour publication dans la revue *Earth and Planetary Science Letter*.

Enfin le **sixième** et le **septième chapitre** présentent des résultats préliminaires dans les systèmes bridgmanite (pérovskite magnésienne) – liquide silicaté et FeS – liquide silicaté en conditions réductrices. Compliqués à obtenir dans les deux cas pour des raisons expérimentales et analytiques, les coefficients de partage acquis dans cette thèse nous permettront de découvrir de nouvelles pistes concernant la cristallisation de l’océan magmatique en conditions réductrices et l’extraction précoce d’un liquide sulfuré lors de l’extraction du noyau et sa relation avec le bilan chimique des éléments producteurs de chaleur. Les différentes perspectives seront évoquées et pourront être développées dans un travail ultérieur.

CHAPITRE 1 : DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACES DANS LE SYSTEME SOLAIRE PRIMITIF

Notre système solaire est décrit et étudié depuis la nuit des temps. C'est l'astronome polonais Nicolas Copernic qui, en 1543, bouleverse la représentation du monde jusqu'alors établie et propose la première représentation réaliste du Système solaire : les planètes, dont la Terre, gravitent autour du soleil le long d'orbites héliocentriques (Figure 1-1).

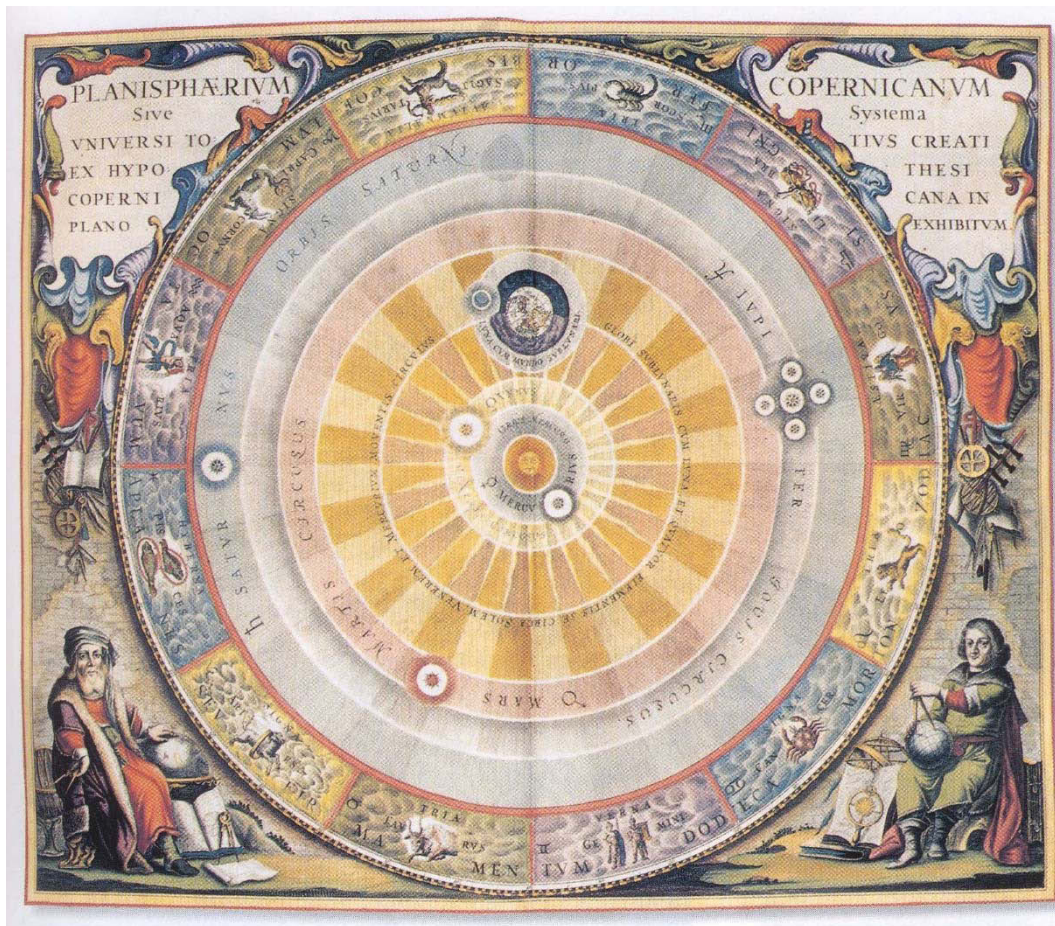


Figure 1-1 : Le Système solaire de Copernic, publié en 1543 dans un ouvrage intitulé « *De Revolutionibus orbium caelestium* ».

Aujourd'hui, la connaissance que nous avons du Système solaire repose sur deux catégories d'informations : les observations et calculs astrophysiques d'un côté, et l'analyse pétrographique et géochimique échantillons de l'autre. Ainsi, la majeure partie de ce que nous

savons actuellement sur l'origine et la différenciation de la Terre et des planètes telluriques provient de l'analyse des éléments traces et des isotopes dans les échantillons rocheux. Les dernières avancées technologiques, en particulier sur spectromètres de masse, permettent de mesurer des quantités infimes d'éléments.

1. LES ELEMENTS TRACES ET LEURS AFFINITES

Les éléments traces se définissent par opposition aux éléments majeurs. De par leurs faibles concentrations (inférieures à 0.1 poids %), ils ne sont pas à l'origine de la disparition ou apparition de phases, et leur comportement, passif, est imposé par l'évolution du système lui-même. Par conséquent, la distribution des éléments traces parmi les différentes phases de la nature obéissent à la loi linéaire de Henry, ce qui apporte des simplifications intéressantes comme nous le verrons tout au long de ce travail. Les éléments traces ont donc le potentiel de tracer des processus et de laisser une signature permettant de remonter au système et ses transformations (Shaw, 1970 ; Hertogen & Gijbels, 1976 ; Allègre & Minster, 1978).

1.1. NOTION DE PARTAGE

La répartition d'un élément trace entre deux phases est le résultat de l'affinité plus ou moins grande de cet élément pour une phase ou l'autre. Afin de quantifier ce phénomène, on introduit la notion de coefficient de partage. En pétrologie et géochimie, on utilise principalement les coefficients de partages de Nernst et les coefficients de partages molaires, qui seront tous deux utilisés dans ce travail. Le coefficient de partage d'un élément entre deux phases est défini ainsi :

- Coefficient de Nernst : $D_i = \frac{\text{Concentration massique de } i \text{ dans la phase } \alpha}{\text{Concentration massique de } i \text{ dans la phase } \beta}$

- Coefficient molaire : $D_i = \frac{\text{Fraction molaire de } i \text{ dans la phase } \alpha}{\text{Fraction molaire de } i \text{ dans la phase } \beta}$

Lors d'un équilibre impliquant une phase cristalline α et un liquide ou fluide magmatique, l'élément i est compatible avec la phase α lorsque $D > 1$, et incompatible lorsque $D < 1$.

Le coefficient de partage d'un élément est dépendant de plusieurs paramètres : pression, température, composition, et fugacité d'oxygène.

Goldschmidt (1937) fut le premier à proposer que la variable clé contrôlant le partage des éléments traces soit la différence entre d'un côté la charge (valence) et la taille de l'ion

trace, et de l'autre côté la taille et la charge du site cristallin disponible, ceux-ci dépendant de la composition du minéral. Lorsqu'un ion trace s'insère dans la maille cristalline, une pénalité d'énergie est associée au dépareillement et augmente proportionnellement à la différence entre site cristallin et élément. Les coefficients de partage sont des données obtenues expérimentalement et paramétrer leur dépendance aux différentes variables impliquées, le plus précisément possible, est primordial. Dans le Chapitre 4 nous développerons une nouvelle approche pour modéliser la relation valence – fO_2 , en s'appuyant sur le modèle cristallographique inventé par Brice (1975) et appliqué aux terres rares par Wood & Blundy (1997).

La géochimie et la cosmochimie ont pour but d'étudier la répartition des éléments à travers les différents objets terrestres et extraterrestres. Ces objets décrivant une diverse gamme d'échelles, la géochimie utilise le concept de boîtes. On définit ainsi des réservoirs géochimiques ayant chacun une signature (éléments traces et/ou isotopes) propre. Au cours de cette thèse nous nous intéresserons à différents grands réservoirs géochimiques que sont la nébuleuse protoplanétaire, les chondrites et leurs composants, la Terre, la Lune, le noyau terrestre et la Terre silicatée.

1.2. CLASSIFICATION GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS

Aux fondements des principes de la géochimie, Goldschmidt (1937) a inventé la classification géochimique des éléments. En étudiant leur répartition au cours d'expérience de fusion, de cristallisation et d'évaporation impliquant différents types de phases et de roches, il constitue quatre classes d'éléments (Figure 1-2).

- les éléments lithophiles, qui ont une affinité dominante pour l'oxygène et se concentrent dans les silicates et les roches en général,
- les éléments chalcophiles, qui ont une affinité dominante pour le soufre et se concentrent dans les sulfures,
- les éléments sidérophiles, qui ont une affinité dominante pour le fer et se concentrent dans les métaux,
- les éléments atmophiles, qui ont une affinité dominante pour les phases gazeuses.

Ces comportements ont été déterminés dans les conditions de la Terre actuelle et les éléments, soumis à des variations importantes des variables intensives ou compositionnelles, peuvent en réalité voir leur comportement changer drastiquement. En particulier l'état d'oxydation (ou valence) d'un élément peut changer en fonction des conditions rédox du système, et ce faisant modifie sa morphologie électronique et donc sa capacité à former des liaisons chimiques ou s'insérer dans les structures cristallines.

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 (Tc)	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac**															
*Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 (Pm)	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu									
			Os	Siderophile		Cu	Chalcophile		Rb	Lithophile		N	Atmosphère				

Figure 1-2 : Classification périodique et géochimique des éléments. Figure extraite de Albarède (2009).

Notre étude se focalise sur le comportement des terres rares (REE) et des éléments fortement chargés (HFSE). Les éléments appartenant aux deux classes sont considérés comme étant lithophiles, mais nous verrons au cours de cette étude que leur comportement peut être modifié par la fugacité d'oxygène. Les REE sont des éléments particulièrement intéressants pour modéliser les processus magmatiques car elles sont nombreuses et ont un comportement proche mais distinct entre chaque terre rare. Etant la plupart du temps trivalents et ayant une taille moyenne à importante, ces éléments sont la plupart du temps incompatibles (Figure 1-3), mais sont parfois acceptés par les minéraux constitués de gros cations, tels que le calcium. Les HFSE sont quant à eux très chargés, ce qui les rend très incompatibles dans la grande majorité des phases cristallines. Leur intérêt pour notre étude réside dans leur forte dépendance à la fO_2

dans les systèmes contenant du métal, ce qui en fait des éléments à potentiel sidérophile en conditions réductrices, comme nous le développerons dans le Chapitre 5.

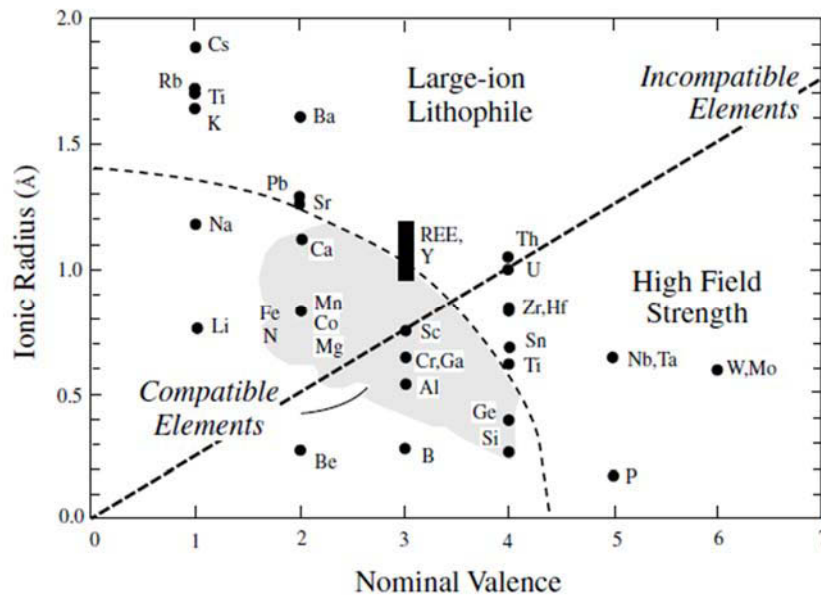


Figure 1-3 : Rayons ioniques versus valence de quelques éléments traces. La combinaison de ces deux caractéristiques permet de séparer les éléments en deux catégories : ceux qui sont compatibles avec la structure des principaux minéraux (substitution à Mg et Fe dans les olivines et les pyroxènes principalement) et ceux incompatibles avec ces structures vont se concentrer dans le liquide lors de la fusion ou la cristallisation. © Scott McLennan, State University of New York, Stony Brook.

1.3. CLASSIFICATION COSMOCHIMIQUE DES ELEMENTS

Nous verrons tout au long de ce chapitre que les éléments présents aux origines du Système solaire n'ont cessé d'être fractionnés au cours de la création et l'évolution de différents réservoirs, de plus en plus complexes. A l'origine de ces grands fractionnements, plusieurs phénomènes sont en compétition : les phénomènes de condensation/évaporation du gaz nébulaire, et les processus magmatiques conduisant à la différenciation chimique. Aussi, la connaissance des degrés de volatilité des éléments est primordiale pour distinguer les signatures de condensation des signatures de différenciation. Ce degré de volatilité est le plus souvent considéré comme étant proportionnel à la température de demi-condensation de l'élément considéré à partir d'un gaz de composition solaire (la température à laquelle la moitié de l'abondance de l'élément se trouve dans des phases condensées, Figure 1-4), et est donc relié à la séquence de condensation calculée pour la nébuleuse solaire et les propriétés thermodynamiques de l'élément (Lodders, 2003). Ainsi on distingue (Palme & Jones, 2003) :

- Les éléments réfractaires ($T_{50\% \text{ condensation}} = 1400 - 1800 \text{ K}$) : Al, Ca, Ti, Sc, V, Y, REE, HFSE Th, U, plantinoïdes, etc.
- Les éléments du composant principal ($T_{50\% \text{ condensation}} = 1250 - 1350 \text{ K}$) : Mg, Si, Fe, Ni, Cr, etc.
- Les éléments modérément volatils ($T_{50\% \text{ condensation}} = 640 - 1230 \text{ K}$) : Mn, P, Na, Au, S, K, etc.
- Les éléments très volatils ($T_{50\% \text{ condensation}} < 640 \text{ K}$) : Pb, Cl, O, H, C, N, gaz rares, etc.

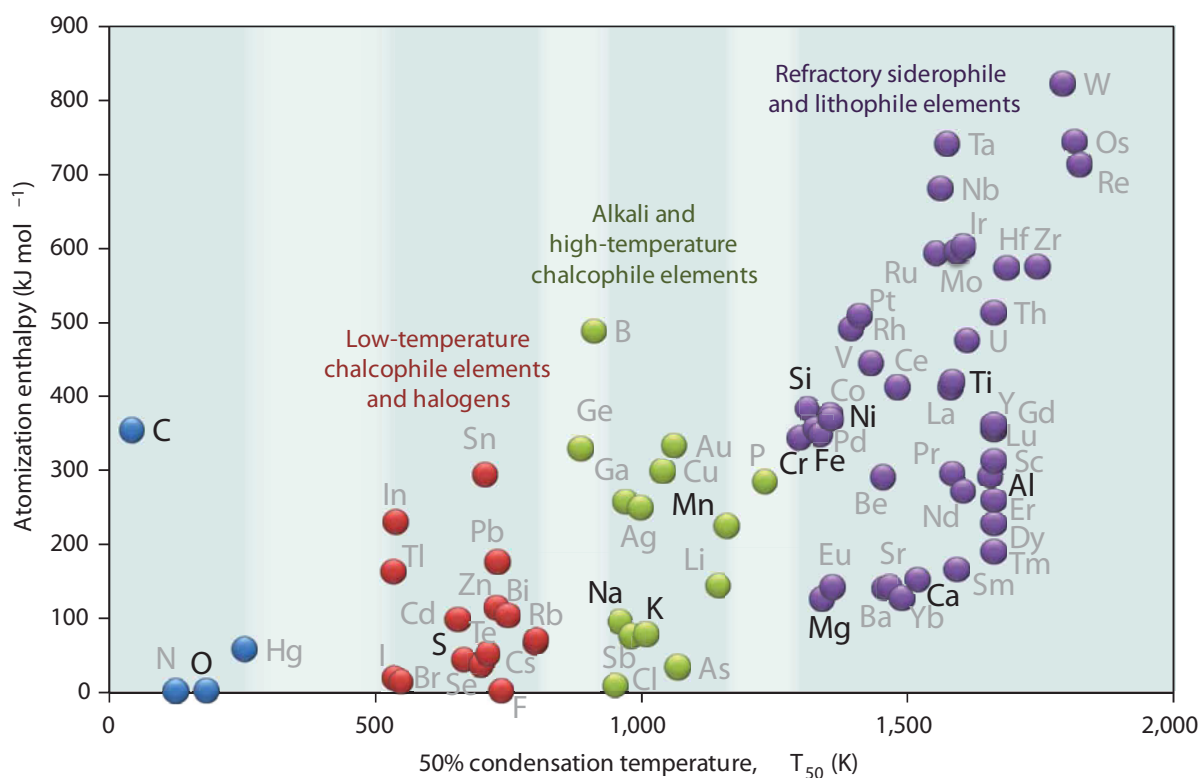


Figure 1-4 : Volatilité des éléments, représentée à travers deux échelles de volatilité : l'enthalpie d'atomisation et la température de 50 % de condensation. L'enthalpie d'atomisation est une valeur intrinsèque à chaque élément, et équivaut à l'énergie de liaison moyenne par atome dans les solides. La température de 50 % de condensation est quant à elle dépendante à la composition chimique de la nébuleuse considérée. Figure extraire de Albarède (2009).

Nous verrons cependant dans la partie 3 que la composition de la nébuleuse, ainsi que sa fugacité en oxygène ont une influence importante dans la séquence de condensation.

2. LE SYSTEME SOLAIRE : DESCRIPTION GENERALE

Notre Système solaire est constitué de notre Soleil, qui contient à lui seul 99.9 % de la masse du Système solaire, autour duquel gravitent 8 planètes, qui à leur tour concentrent 99.9 % de la masse du Système solaire sans le Soleil, et sont accompagnées d'un cortège de 19 satellites sphériques. En 2006, l'Union astronomique internationale (UAI) a défini comme étant une « planète », tout corps en orbite autour du Soleil, assez gros pour être parvenu à l'équilibre hydrostatique et pour avoir nettoyé son voisinage autour de son orbite. Gravitent aussi autour du soleil une douzaine de planètes naines, qui trop petites, n'ont pas pu nettoyer leur voisinage, et une multitude d'objets plus petits regroupés dans la catégorie « petits corps du Système solaire ». Les orbites de la vaste majorité des petits corps du Système solaire sont localisées en deux régions distinctes, la ceinture d'astéroïdes et la ceinture de Kuiper. D'autres régions contiennent de moindres concentrations de petits corps, comme les astéroïdes géocroiseurs, les centaures, les comètes ou les objets épars (Alfven & Arrhenius, 1975). Cette structure générale est schématisée dans la Figure 1-5.

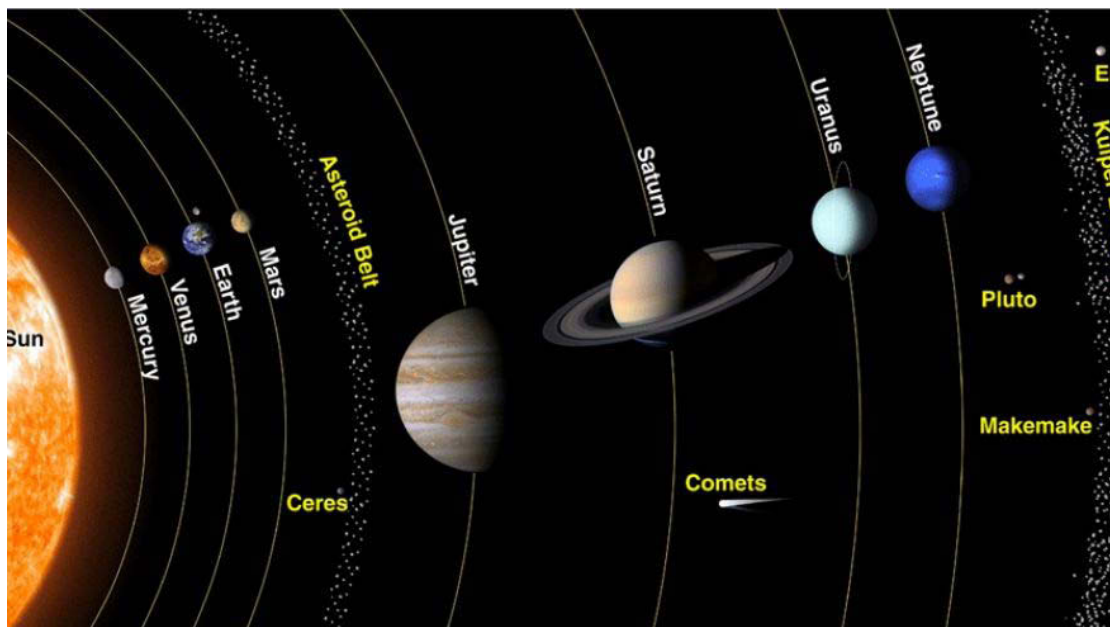


Figure 1-5 : Schéma de la structure du Système solaire. Les objets ne sont pas à l'échelle. ©NASA

2.1. LE SOLEIL

La composition de notre soleil est principalement connue grâce à l'étude du spectre qu'il émet. Il est composé majoritairement d'hydrogène (74 % de la masse ou 92.1 % du volume) et d'hélium (24 % de la masse ou 7.8 % du volume). Outre l'hydrogène et l'hélium, on considère que la photosphère solaire représente la composition moyenne du Système solaire. L'existence des chondrites carbonées CI, dont la composition est extrêmement proche de de la photosphère solaire (Figure 1-6), corrobore cette théorie (Anders & Grevesse, 1989 ; Lodders, 2003).

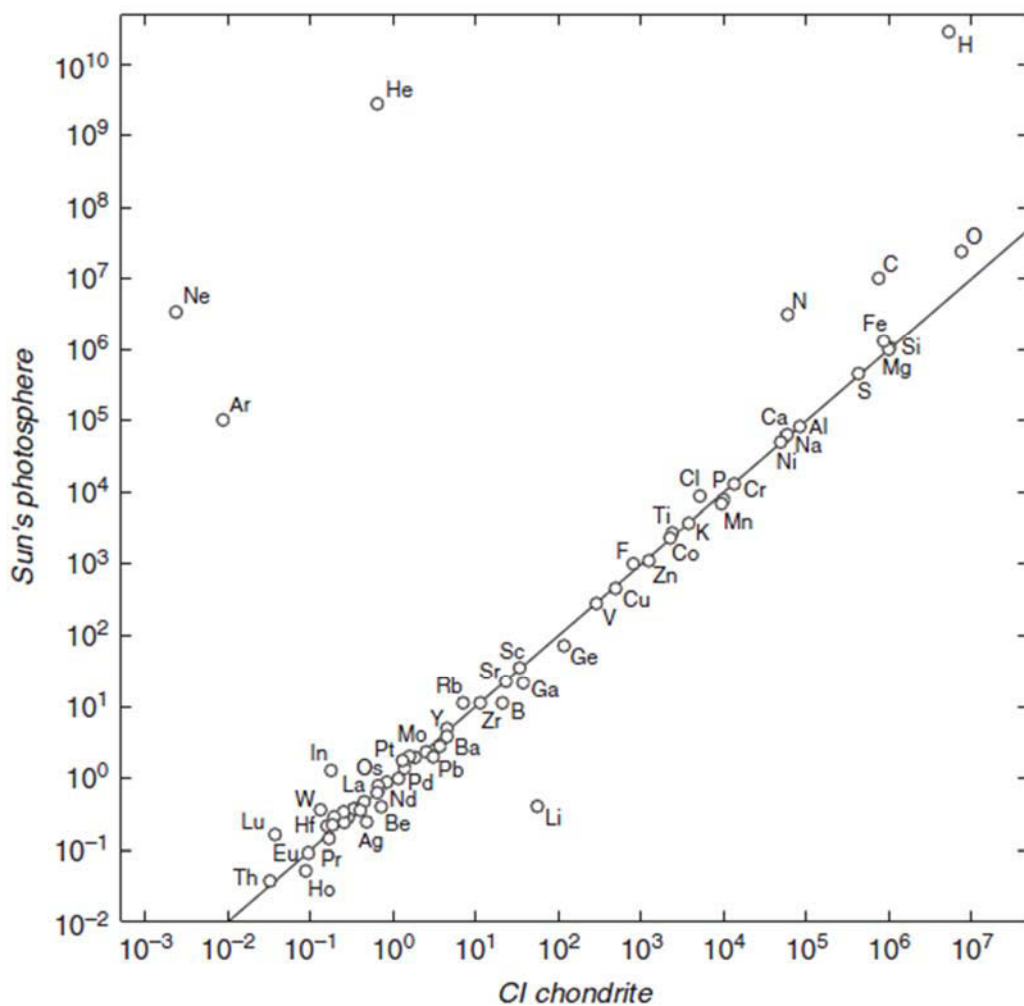


Figure 1-6 : Composition de la photosphère solaire en fonction de la composition de la chondrite CI. Excepté pour les éléments très volatils, la composition de la météorite primitive et du soleil sont identiques. Figure extraite de Ozima et al. (2012).

2.2. LES PLANETES TELLURIQUES

Le Système solaire interne comprend les quatre planètes telluriques et la ceinture d'astéroïdes. Ces objets sont composés principalement de silicates, de métaux, et sont pauvres en éléments volatils. Les planètes sont structurées en plusieurs couches et possèdent un noyau métallique de taille variable (Figure 1-7). Parmi ces planètes Vénus, la Terre et Mars possèdent une atmosphère. Bien que ces planètes soient connues depuis des milliers d'années, on connaît encore très peu leur structure et leur composition. Les météorites martiennes (SNC) et lunaires sont les seules météorites identifiées comme ayant été arrachées à des planètes telluriques. Une météorite très atypique recueillie récemment pourrait bien être un morceau de Mercure (Irving et al., 2013 ; Jabeen et al., 2014).

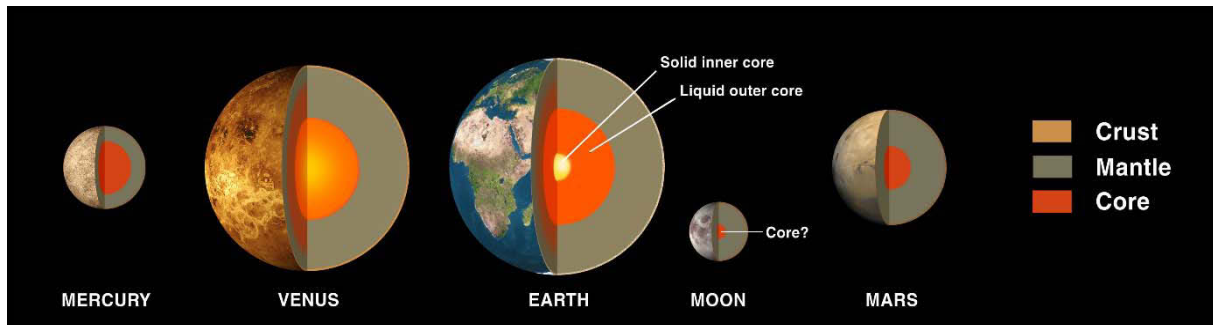


Figure 1-7 : Coupe schématique et à l'échelle des quatre planètes telluriques et de la Lune. La proportion du noyau est le critère le plus flagrant pour distinguer les planètes. © NASA

Les quatre planètes telluriques se distinguent particulièrement par leur taille, le volume occupé par le noyau et la concentration en FeO de leur manteau. Ces paramètres sont corrélés et peuvent être interprétés comme un état d'oxydation propre à chaque planète (Figure 1-8). Ainsi, la composition des planètes traduit un gradient rédox et des conditions de plus en plus oxydantes avec l'augmentation de la distance héliocentrique.

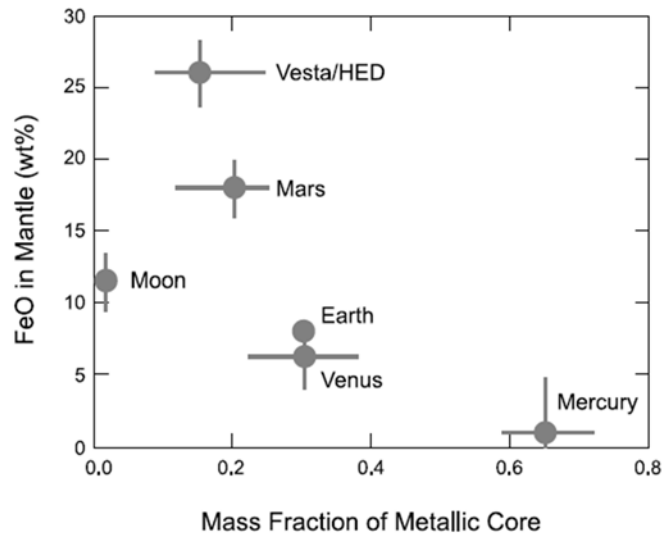


Figure 1-8 : Composition en FeO des manteaux en fonction de la masse des noyaux des planètes telluriques, la Lune et Vesta. Figure extraite de Righter et al. (2006).

2.3. LA CEINTURE D'ASTÉROÏDES

La ceinture d'astéroïdes, localisée entre 1.7 et 4.5 unités astronomiques (1 U.A. = distance Terre - Soleil) concentre la plupart des centaines de millions d'astéroïdes, de taille allant du grain de poussière au planétésimal de quelques centaines de kilomètres de diamètre (Figure 1-9). La masse totale de la ceinture d'astéroïdes est estimée entre 3.0×10^{21} et 3.6×10^{21} kg, soit environ 4 % de celle de la Lune (Krasinsky et al., 2002). Les quatre plus grands objets, Cérès, Vesta, Pallas et Hygée, comprennent quasiment la moitié de la masse totale de la ceinture.

Une récente étude des spectres émis par la surface des objets de la ceinture d'astéroïdes a permis de réaliser la première véritable cartographie chimique de cette partie du Système solaire (Figure 1-10, DeMeo & Carry, 2014). Dans la partie interne, atours de 2.5 U.A., les astéroïdes riches en métal et silicates mafiques (astéroïdes de type M et S) dominent la population. On trouve parmi ces objets l'astéroïde Vesta, identifié comme le corps parent des météorites HED, ainsi que les corps parents des chondrites à enstatite (astéroïdes de type E). Dans la ceinture externe, les objets riches en métal et silicates représentent toujours une fraction significative de la population, mais sont mélangés à une grande quantité de petits objets riches en carbone, les astéroïdes de type C. Leur composition de surface est similaire aux chondrites carbonées (Wiegert et al., 2007). Il existe donc à la fois une zonation chimique de la ceinture

d'astéroïdes et une corrélation entre la taille et la composition des objets (DeMeo & Carry, 2014).

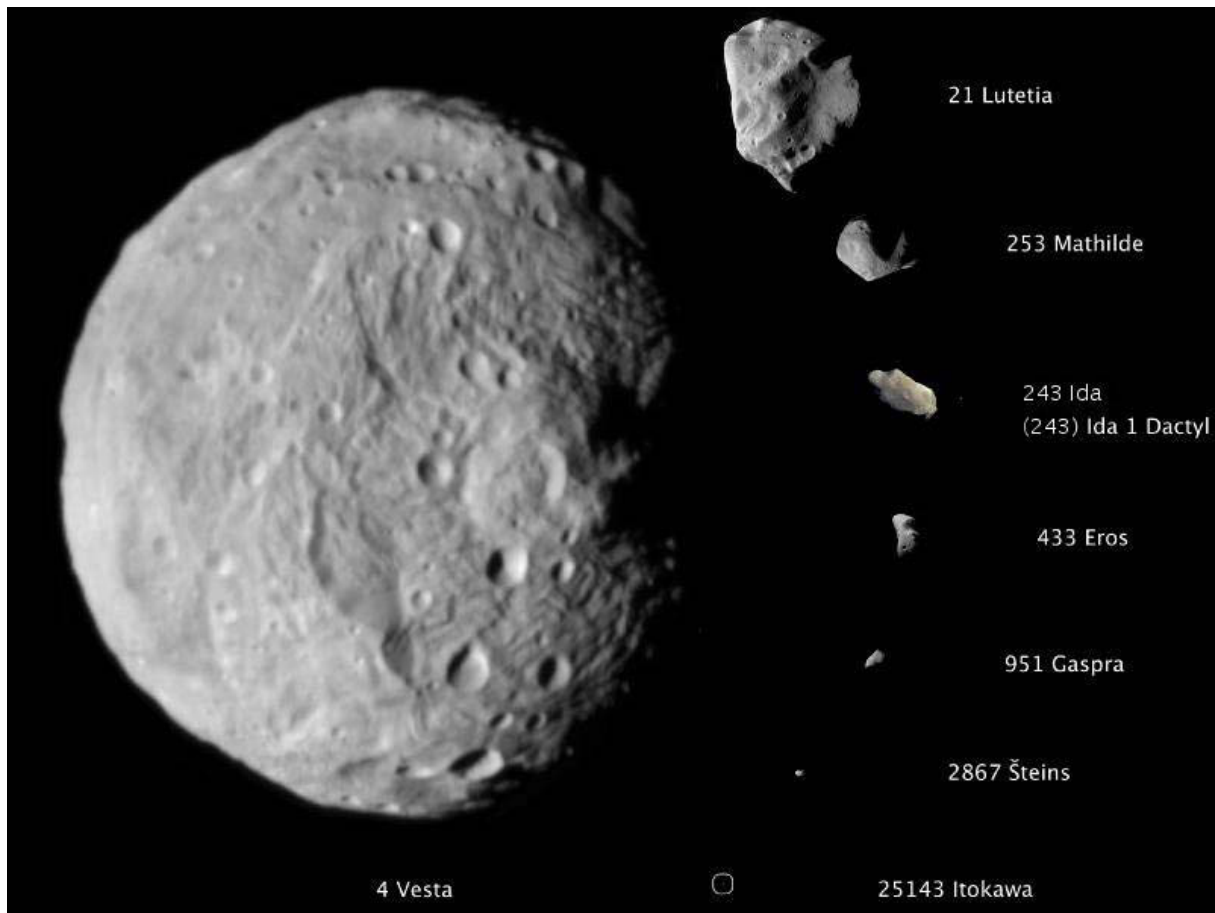


Figure 1-9 : Image recomposée à l'échelle de différents astéroïdes. Du plus grand au plus petit : 4-Vesta (530 km de diamètre), 21-Lutetia (type M), 253-Mathilde (type C), 243-Ida (type S), et sa lune Dactyl, 433 Eros, 951 Gaspra (type S), 2867 Šteins (type E), et 25143 Itokawa (630 m de long). ©NASA

On pense que la grande majorité des météorites (chondrites et achondrites) qui arrivent sur Terre ont été éjectées de la ceinture d'astéroïde lors de collisions. Cette origine est cependant controversée car les chondrites ordinaires (OC), qui représentent 80 % des chutes sur Terre, n'ont pas été réellement identifiées dans la ceinture principale, même si certains astéroïdes de type S leur ressemblent. Parmi les explications plausibles on peut penser que i) les OC sont des objets trop petits (<5 km) pour avoir été observés, mais cet argument est incohérent avec l'histoire thermique de ces météorites qui sont métamorphisées jusqu'au type 6, et impliquent donc des corps parents de 10 à 50, voir 100 km (Bennett & McSween, 1996) ; ii) le mécanisme de transport trie et favorise certains types de météorites ; iii) les corps parents des OC sont bien

les astéroïdes S, mais leur propriétés spectrales ont été modifiées par d'important processus d'altération.

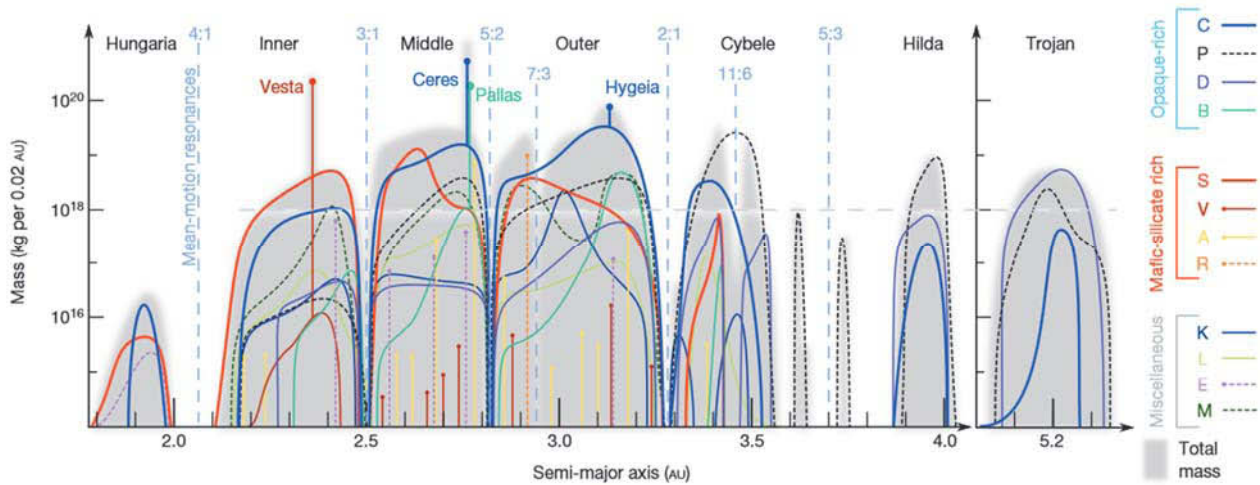


Figure 1-10 : Cartographie de la masse et de la composition de la ceinture d'astéroïdes et des astéroïdes troyens (partageant leur orbite avec Jupiter). Les deux grandes classes d'astéroïdes type-S (astéroïdes créés près du soleil et riches en métal/silicates) et type-C (astéroïdes créés très loin du soleil et riches en matière organique sont mélangées). Cependant une organisation subsiste : il y a plus de type-S près du soleil tandis que les type-C sont prédominants dans les régions externes. Figure extraite de (DeMeo & Carry, 2014).

2.4. LE SYSTEME SOLAIRE EXTERNE

Au-delà de la ceinture d'astéroïdes, le Système solaire externe est composé principalement des 4 planètes géantes gazeuses et de la ceinture de Kuiper (Figure 1-11). Cette limite entre Système solaire interne et externe correspond à peu près à la position de la « ligne de glace ». Dans le Système solaire, les éléments les plus abondants sont l'hélium, l'hydrogène, puis l'oxygène, le carbone et l'azote. Les éléments O, C et N s'associent à H pour former H_2O , CH_4 , NH_3 , CO , CO_2 et HCN . La ligne des glaces est donc la limite au-delà de laquelle la température est assez froide pour permettre à ces espèces de condenser sous forme de glaces. Parmi ces molécules, H_2O est la plus réfractaire. C'est la première glace qui se condense en s'éloignant du Soleil. Juste après l'effondrement du disque protoplanétaire, on évalue la distance héliocentrique de la ligne des glaces à environ 4-5 U.A. Ce phénomène est à l'origine du plus grand fractionnement chimique entre la partie interne et la partie externe du Système solaire.

Du fait de leur épaisse atmosphère, la surface des planètes géantes gazeuses est invisible quelle que soit la longueur d'onde utilisée. Ainsi, la connaissance de la composition et de la structure de ces planètes découle principalement de diagrammes de phases basés sur des équations d'état obtenues expérimentalement et des calculs thermodynamiques. On pense actuellement que les planètes géantes sont constituées d'une épaisse couche d'hélium et d'hydrogène gazeux et liquide (métallique), enrobant un noyau de métaux, silicates et glaces de volatils. Les noyaux des planètes géantes sont 10 à 15 fois plus gros que les planètes telluriques, ce qui leur a permis d'atteindre la masse critique nécessaire pour capturer leurs enveloppes gazeuses. Une coupe schématique des planètes géantes est présentée dans la Figure 1-11.

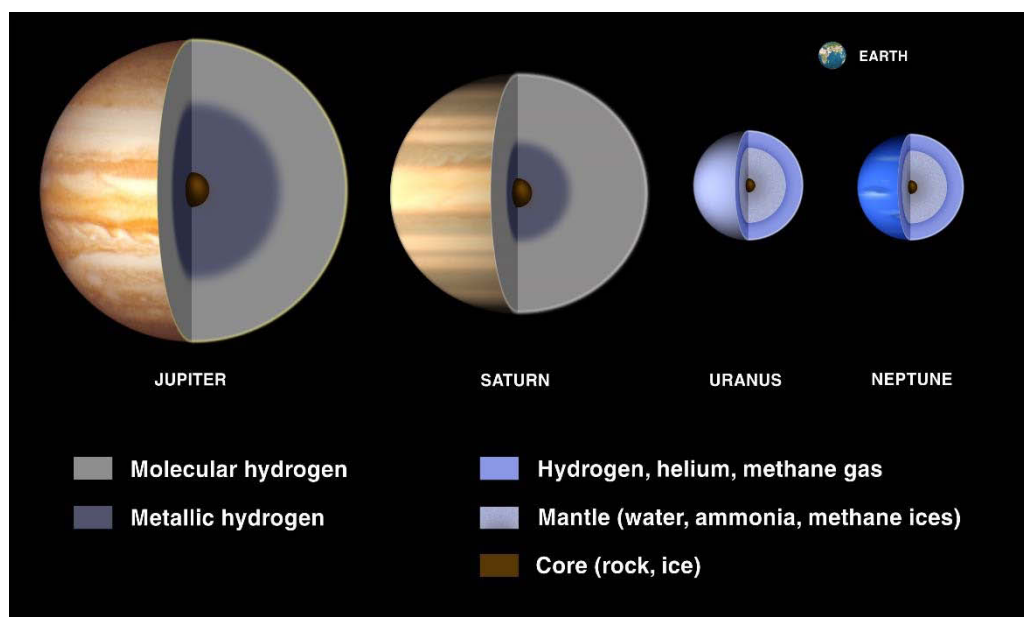


Figure 1-11 : Coupe schématique exposant la structure et la composition des planètes géantes. ©Lunar & Planetary Institute.

La ceinture de Kuiper, située dans un rayon allant de 30 à 55 U.A., est comme la ceinture d'astéroïdes composée d'une multitude de petits objets. Elle contiendrait en effet plus de 70 000 corps de plus de 100 km de diamètre et serait le réservoir des comètes périodiques, dont la période de révolution est inférieure à 200 ans. Les comètes sont de petits corps constitués d'un noyau de glace et de poussière, formant une orbite elliptique allongée autour du soleil. On a longtemps pensé que les comètes étaient liées à l'histoire de l'eau sur Terre. Les comètes sont considérées comme des constituants primitifs du Système solaire, qui ont probablement contribué à la présence d'eau sur Terre et peut-être même au développement de la vie. Mais de nombreuses questions fondamentales sur ces objets énigmatiques restent sans réponse. Les

informations collectées sur la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par la sonde spatiale Rosetta permettront peut-être de percer le mystère (Figure 1-12).

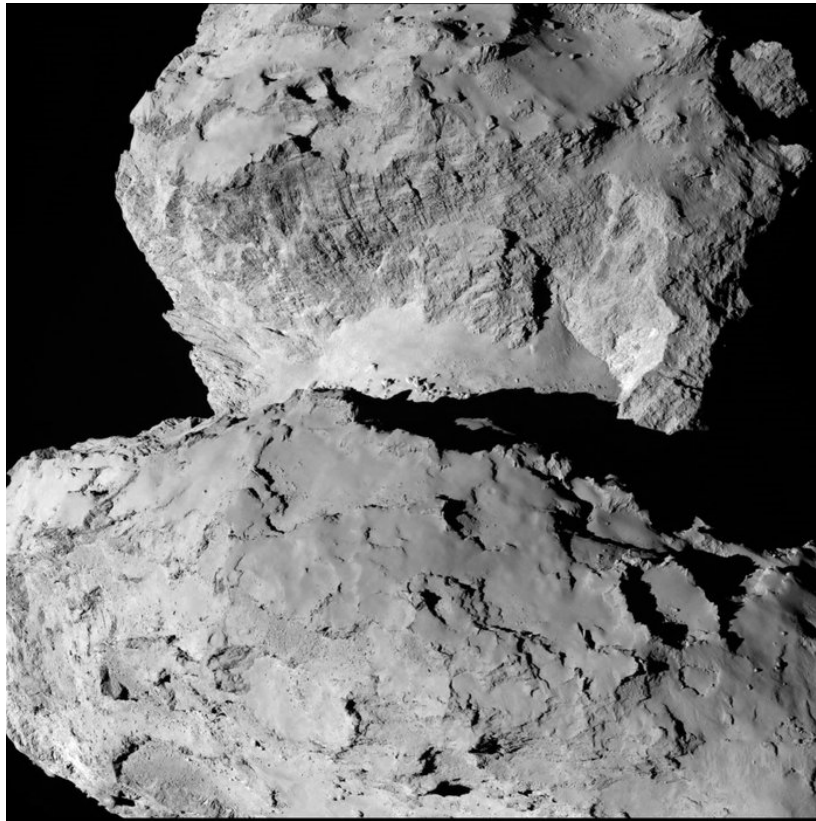


Figure 1-12 : Image de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko prise par la caméra Osiris embarquée à bord de la sonde Rosetta le 14/08/2014. © ESA/Rosetta/MPS.

3. HETEROGENEITES DANS LA NEBULEUSE : LE TEMOIGNAGE CHONDRITIQUE

3.1. LES CHONDRITES : GENERALITES

Les chondrites sont les reliquats de la formation du Système solaire. Elles sont les plus vieilles roches connues (leurs composants se sont formés pendant la naissance du Système solaire, il y a 4.567 milliards d'années), et leur abondance en éléments non-volatils sont similaires à celles de la photosphère solaire. Elle constituent notre principale source d'information sur les conditions physico-chimiques de cette genèse et notamment sur les matériaux à l'origine du Soleil et de son cortège planétaire (Scott & Krot, 2007).

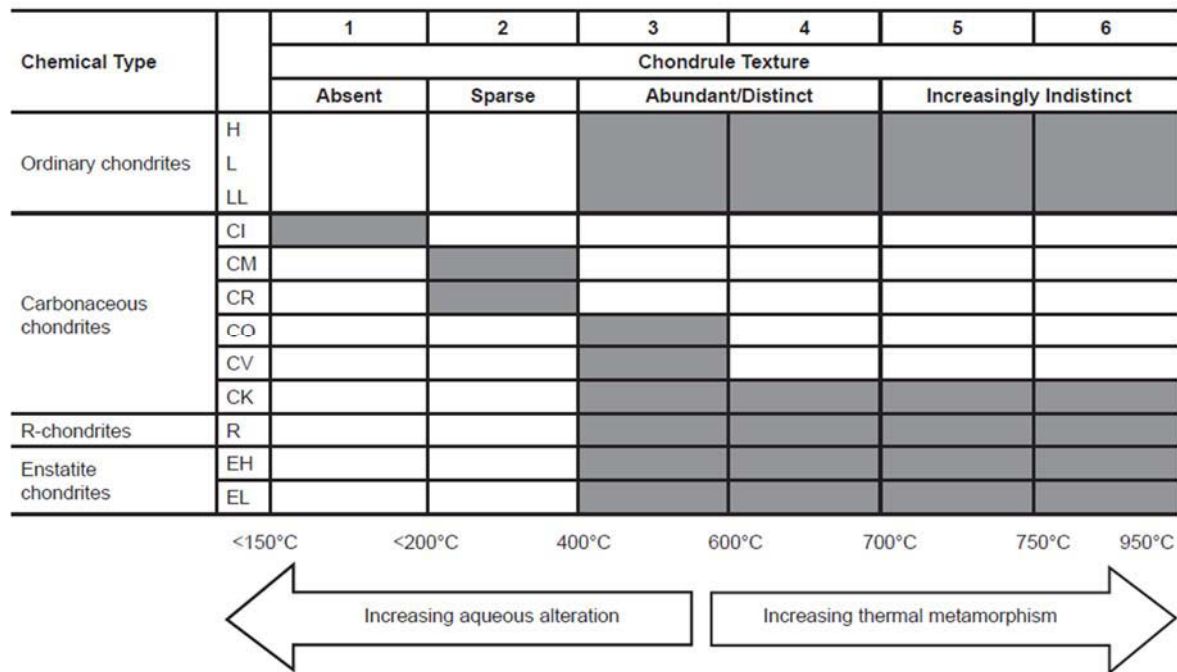


Figure 1-13 : Classification des chondrites selon leur type pétrographique. Le type chimique est censé représenter les différents corps parents tandis que le type pétrographique se réfère aux transformations subies par les objets bruts (métamorphisme thermique ou altération aqueuse). Les cases vides indiquent que certaines combinaisons type chimique/type pétrographique n'existent pas ou n'ont pas été observées dans la collection de météorites étudiées. Figure extraite de Snelling (2014).

Les chondrites ont des compositions globalement ultramafiques, et sont principalement constituées de Fe, Mg, Si et O. Ce sont des roches détritiques ayant aggloméré différents objets de la nébuleuse protoplanétaire, en proportions différentes selon la famille à laquelle elles appartiennent. Les constituants des chondrites sont (des plus anciens aux plus récents) :

- les inclusions **réfractaires**, représentées en majorité par les CAIs (calcium-aluminium rich inclusions) et les AOA (Amoeboid Olivine Aggregates) qui sont considérés comme étant les premiers condensats respectivement très réfractaires et moyennement réfractaires du gaz nébulaire.

- des **grains de métaux** Fe-Ni (kamacite et taenite principalement) et de **sulfures** (troilite FeS principalement) soit isolés, soit inclus dans les chondres ou bordant leur surface (Brearley & Jones, 1998).

- les **chondres**, des particules ignées et pseudo-sphériques de 0.01 à 10 mm pour la plupart, qui ont cristallisé très rapidement (quelques minutes à quelques heures). Ces chondres sont principalement composés d'olivines, de pyroxènes, et contiennent souvent du métal et des

sulfures. Ces objets sont le constituant principal des chondrites. Suivant l'abondance de fer oxydé dans l'olivine, les chondres sont divisés en deux catégories : les chondres de type I, relativement réduits ($<10\%$ FeO), et les chondres de type II, relativement oxydés ($>10\%$ FeO).

- une **matrice** cimentant les composants précédents. Cette matrice est composée principalement de grains de silicates (de composition olivine riche en FeO), mais aussi d'oxydes, de sulfure, sulfates, carbonates, métal, matière organique, minéraux hydratés et parfois grains pré-solaires.

Les chondrites sont classées en fonction de leur chimie, et identifiées par leur « type pétrographique », qui correspond au degré de transformation qu'elles ont subi depuis l'agglomération du matériel brut. Cette classification est principalement basée sur des indices texturaux. Certaines chondrites montrent des signes d'équilibre chimique plus ou moins poussé, prouvant que leur corps parent a été chauffé. D'autres montrent au contraire des signes d'altération aqueuse en conditions froides (Figure 1-13). Le type des météorites est corrélé à la chimie des météorites, mais aussi d'autres indices tels que les isotopes, comme nous le verrons par la suite, et renforce donc l'idée de classes de météorites co-génétiques. On pense que les chondrites et leurs différents degrés de métamorphisme sont la conséquence de la production de chaleur à l'intérieur des astéroïdes ayant provoqué un gradient thermique et une structure « en pelures d'oignon » des corps parents des chondrites (Tieloff et al., 2003).

Récemment Elkins-Tanton et al. (2011) ont proposé un modèle selon lequel les chondrites seraient des échantillons de planétésimaux différenciés. Ainsi, en fonction de la profondeur de leur provenance, le matériel initial aurait été plus ou moins chauffé, produisant les degrés de métamorphisme variable qu'on identifie au sein des chondrites, l'échelle allant de 3 pour un métamorphisme inexistant à 6 pour un métamorphisme à la limite de la fusion (Figure 1-14). Ce modèle explique l'existence de parentés chondrites/achondrites.

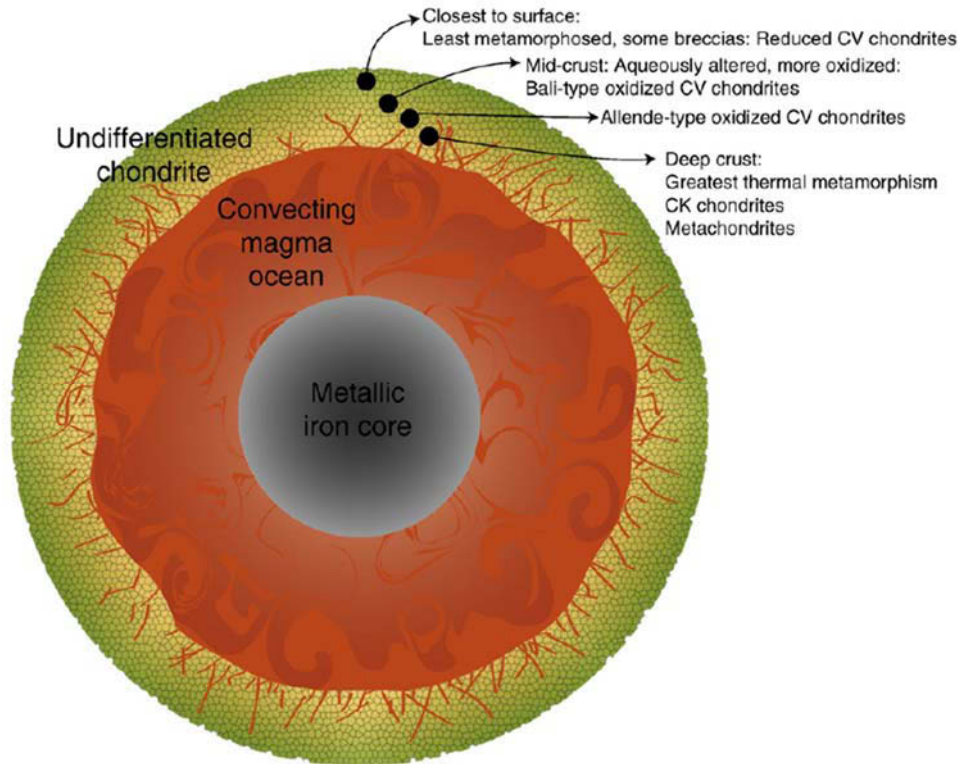


Figure 1-14 : Schéma proposant une structure pour le corps parent des chondrites CV comprenant un noyau métallique, un océan magmatique profond et une croûte chondritique non-différenciée soumise à un gradient de métamorphose. Figure extraite de Elkins-Tanton et al. (2011).

3.2. CLASSIFICATION DES CHONDRITES

Sur la base de leur chimie et de leur texture, les chondrites sont divisées en trois classes majeures : les chondrites carbonées (C), les chondrites ordinaires (O), et les chondrites à enstatite (E).

- Les chondrites carbonées, qui représentent environ 4 % des chondrites, sont composées d'une matrice riche en composés carbonés : des carbonates et des composés organiques complexes incluant des acides aminés. Il existe 8 groupes de chondrites carbonées : CI, CM, CR, CH, CB, CV, CK et CO (la deuxième lettre fait référence à la ville où est tombée la météorite référence du groupe). Ces météorites contiennent une grande quantité de CAIs (jusqu'à 5 %) et une grande proportion de matrice (jusqu'à 30%). La chimie de ces objets est similaire à celle déduite des spectres émis par les astéroïdes de type C, qui leur sont donc souvent associés (Burbine, 2008).

- Les chondrites ordinaires représentent 77 % des météorites et 94 % des chondrites. Elles sont subdivisées en trois groupes, H, L et LL, la lettre désignant le ratio fer oxyde / fer métal, (voir Figure 1.15). Ces météorites contiennent, contrairement aux chondrites carbonées, très peu de CAIs et de matrice et paraissent proche chimiquement des astéroïdes de type S.

- Les chondrites à enstatite (EC) représentent seulement 1.4 % des chondrites et sont en grande partie (60-80 % volume) constituées d'enstatite (MgSiO_3). Ces météorites contiennent beaucoup de métal (22 à 33 % volume) et tout leur fer est contenu dans des phases métalliques (13-28 % volume) ou des sulfures (5-17 %). Les EC sont divisées en deux groupes, les EH et les EL, en fonction de leur pourcentage de métal (Figure 1.15). Les EH contiennent environ 30 vol. % de fer dont 5 % sont associés à des sulfures, tandis que les EL contiennent environ 25 vol. % de fer dont 3.5 % sont des sulfures. Toujours comme les chondrites ordinaires, ces météorites contiennent très peu de CAIs et de matrice et paraissent proche chimiquement des astéroïdes de type E.

Tout comme les planètes, les chondrites possèdent des ratios métal/oxydes très variés qui témoignent d'une gradation rédox présente au moment de leur formation dans la nébuleuse. En se basant sur le rapport Fe métal / Fe oxydé des roches totales, les chondrites à enstatite sont les objets les plus réduits, suivies par les chondrites H, L, LL, et les chondrites carbonées représentent le pôle oxydé (Figure 1-15). Nous approfondirons la question d'état d'oxydation intrinsèque des chondrites par la suite.

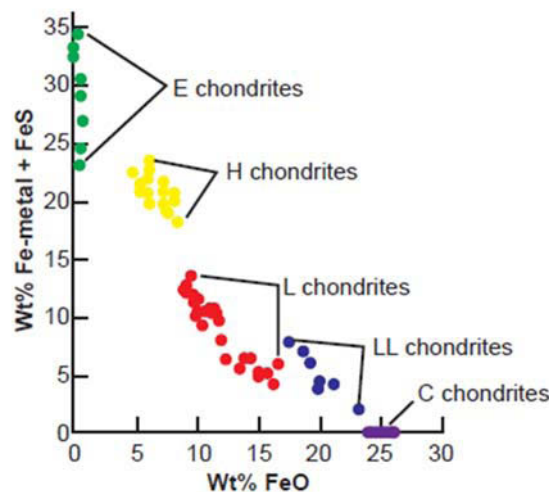


Figure 1-15 : Distribution du Fe entre métal et oxyde pour les différents groupes de chondrites. L'axe des abscisses correspond à un pourcentage de FeO dans le silicate, tandis que l'axe des ordonnées correspond au pourcentage en roche totale de fer associé à du métal ou du sulfure. Figure extraite de Snelling (2014).

3.3. LES CHONDRES : GENERALITES

L'origine des chondres est peut-être la problématique la plus débattue en planétologie. Ces objets représentent de 20 à 80 % du volume de la plupart des chondrites et leur ubiquité parmi ces objets suggère qu'ils ont été produits par un processus majeur du Système solaire primitif (Alexander & Ebel, 2012). La texture des chondres laisse penser qu'ils sont issus de la trempe de gouttelettes formées pendant des pics de température allant de 1700 à 2100 K (Alexander et al., 2008). Le chauffage intense de ces objets a été attribué à différents mécanismes tels que de la condensation gaz-liquide (Varela et al., 2006), des ondes de chocs dans la nébuleuse (Desch et al., 2005), ou encore les collisions entre planétésimaux fondus (Asphaug et al., 2011).

Suivant ces différents modèles, les précurseurs des chondres pourraient alors être i) des condensats de la nébuleuse, ii) des débris de planétésimaux (Libourel & Krot, 2007) ou encore iii) une ancienne génération de chondres (Jacquet et al., 2012). L'idée i) est appuyée par la présence rare de reliques de CAIs dans certains chondres (Krot & Bizzarro, 2009). L'idée ii) est basée sur la présence d'inclusions d'olivines porphyriques (GOA) qu'on pense être des morceaux de manteaux de planétésimaux différenciés (Libourel & Krot, 2007). De plus, des clastes achondritiques ont déjà été identifiés dans des chondrites (Mittlefehldt et al., 1998). Enfin, l'idée iii) est supportée par la fréquente présence de reliques de cristaux d'olivine dans des chondres semblant s'être formés dans des conditions redox différentes de leurs hôtes. La composition des olivines et des pyroxènes varie fortement entre les chondres. Certains chondres sont très pauvres en FeO, ce qui conduit l'olivine et le pyroxène à être proches de leurs pôles purs magnésiens, la forstérite et l'enstatite. Ces chondres, qui sont aussi riches en Fe métallique et appauvris en volatils, sont regroupés dans la catégorie « Type I » et on suppose qu'ils ont été soumis à des conditions très réductrices. D'autres chondres semblent s'être formés dans des conditions plus oxydantes, olivines et pyroxènes contenant de grandes quantités de fer oxydé, et sont riches en volatils. La plupart des chondrites contiennent un mélange de chondres de type I et type II, ce qui suggère l'existence d'un processus ayant permis leur redistribution dans le disque après leur formation. Nous décrirons ces phénomènes de turbulences dans la partie suivante.

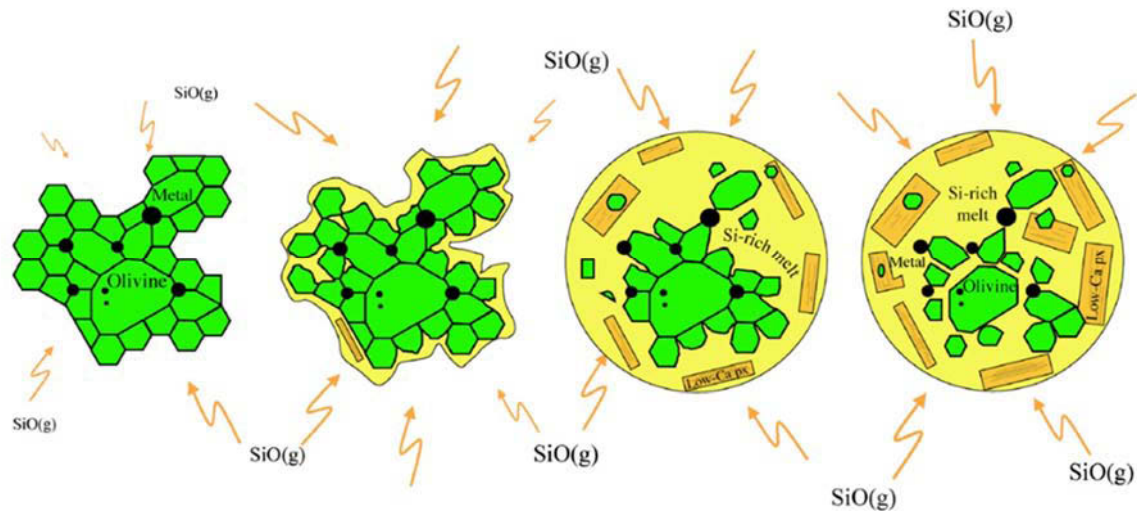


Figure 1-16 : Schéma illustrant la formation des chondres à olivines porphyriques de Type I. L'agrégat précurseur olivine + grains de métal est un morceau de manteau de planétésimal. Les pyroxènes cristallisent ensuite en équilibre avec un gaz nébulaire réduit riche en SiO et de nombreuses olivines sont transformées en enstatites selon la réaction $\text{olivine} + \text{SiO}_{\text{vapeur}} \rightarrow \text{enstatite}$. Figure extraite de Libourel & Krot (2007).

De nombreux chondres de type I présentent une structure zonée dans laquelle l'enstatite forme des couronnes autour de noyaux composés d'olivines porphyriques (Libourel et al., 2006 ; Ruzicka, 2012 ; Marrocchi & Libourel, 2013). De plus, certains chondres possèdent de nombreux grains de métal et des sulfures, principalement FeS, localisés à leur bordure, ce qui renforce l'idée d'une structure radiale. Afin d'expliquer cette pétrologie, Libourel et al. (2006) proposent que ce type de chondres soit formé par la réaction d'un matériau précurseur principalement composé d'olivines mantelliques, avec un gaz nébulaire réduit, riche en SiO et en S. Les enstatites seraient ainsi les produits de la réaction $\text{olivine} + \text{SiO}_{\text{vapeur}} \rightarrow \text{enstatite}$ (Figure 1-16), tandis que les sulfures seraient exsolvés du silicate fondu, saturé en soufre à cause de son équilibre avec le gaz environnant (Marrocchi & Libourel, 2013). Les conditions nécessaires à l'établissement d'un tel gaz dans la nébuleuse sont pour l'instant méconnues ; nous apporterons de nouvelles contraintes à cette problématique dans le Chapitre 4.

3.4. DISTRIBUTION DU RAPPORT MG/SI

Il existe une dichotomie importante entre les chondrites carbonées et les chondrites non-carbonées (Warren, 2011, a d'ailleurs récemment proposé une nouvelle classification des météorites mettant en avant ce fait). Les éléments réfractaires lithophiles, en particulier Mg, sont les plus discriminés parmi les chondrites. Les chondrites carbonées possèdent en effet un rapport Mg/Si solaire, tandis que les autres météorites sont subsolaires. On observe une tendance similaire dans les rapports Si/Al, et tracer un graphique Mg/Si versus Al/Si laisse apparaître un gradient compositionnel allant des chondrites à enstatite aux chondrites carbonées, en passant par les chondrites ordinaires (Figure 1-17). Ce gradient est corrélé au rapport global métal/oxydes des chondrites. Les chondrites à enstatite sont les objets les plus pauvres en éléments réfractaires, ce qui est par ailleurs corrélé à leur faible contenance en CAIs.

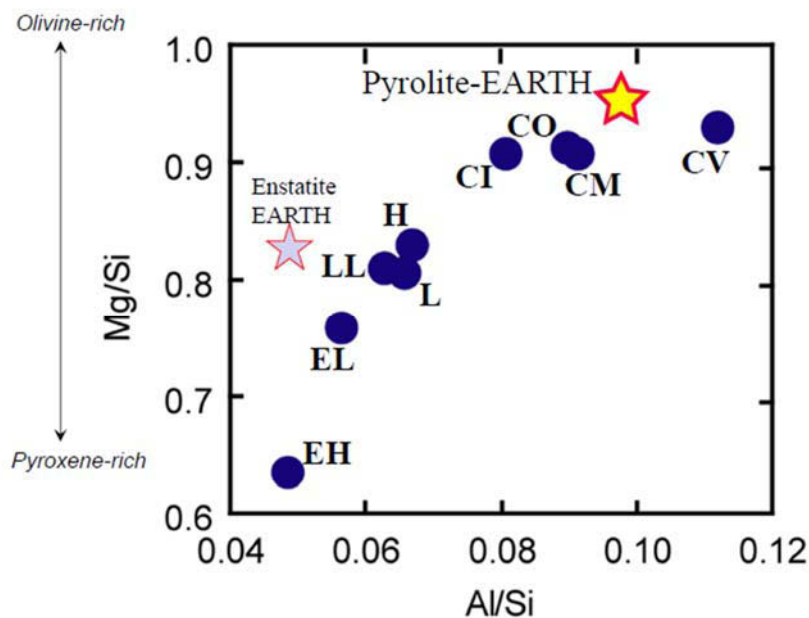


Figure 1-17 : Rapport Mg/Si versus Al/Si des différents groupes de chondrites. Les étoiles représentent une Terre chondrite à enstatite (Javoy et al., 2010) ou une Terre pyrolitique (McDonough & Sun, 1995) © W. McDonough, Paris, 2013.

La forstérite condense à haute température et donc précocement lors du refroidissement de la nébuleuse (Figure 1-18). Elle possède un fort rapport Mg/Si ($Mg/Si = 2$) et contient peu d'éléments volatils. Au contraire, l'enstatite condense à plus faible température, et donc plus tard au cours de la séquence de condensation, possède un faible Mg/Si ($Mg/Si = 1$) et est plus riche en volatils. Ces caractéristiques sont à l'origine d'une zonation du rapport pyroxène/olivine dans la nébuleuse : les régions internes condensent principalement de

l'olivine, tandis que les régions plus externes condensent olivine et pyroxène en proportions équivalentes (van Boekel et al., 2004). Ainsi le gradient Mg/Si parmi les chondrites pourrait être relié au gradient thermique de la nébuleuse (Figure 1-17).

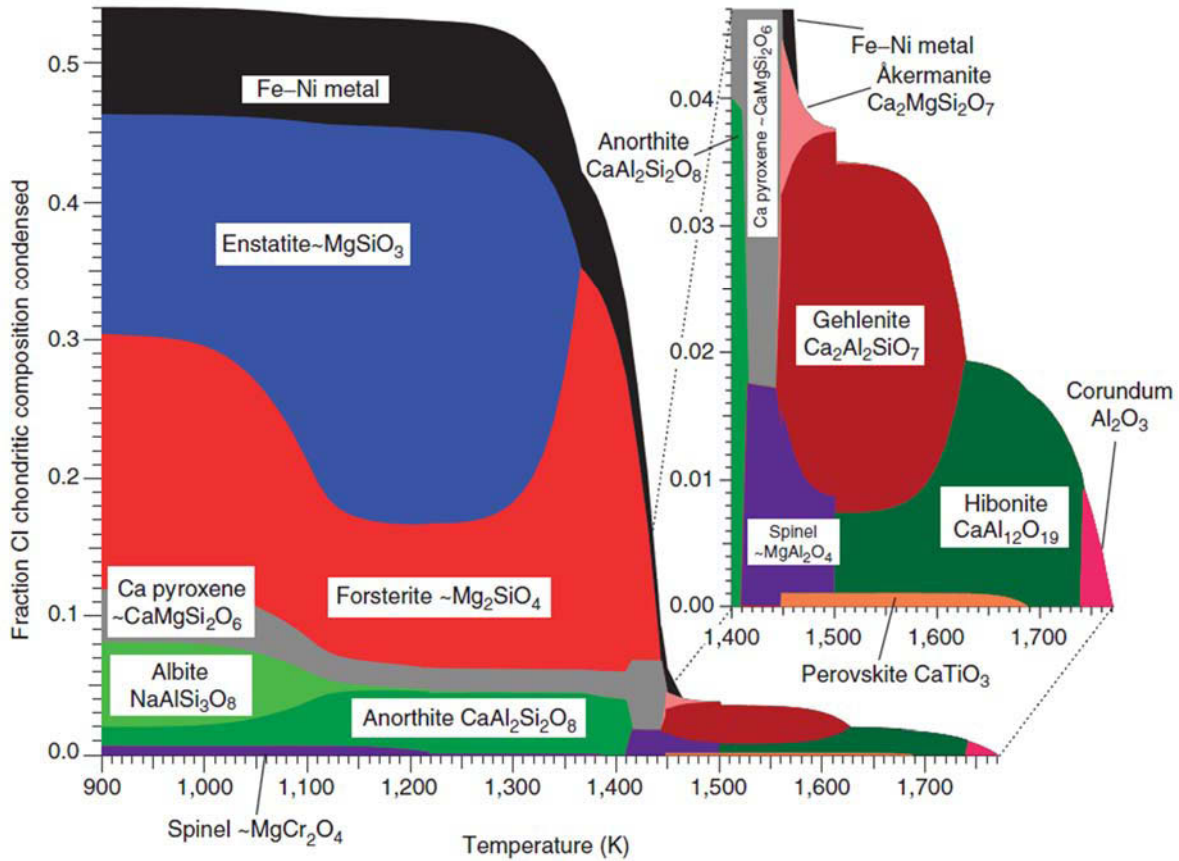


Figure 1-18 : Condensation des phases majeures lors du refroidissement d'un gaz de composition solaire à une pression totale de 10^{-3} atm. Figure extraite de Davis & Richter (2007).

La variation Mg/Si ou enstatite/olivine est visible aussi à l'échelle des chondres, comme nous le décrivons dans la section précédente. Fitoussi et al. (2009) proposent une mesure très précise des isotopes du silicium dans différents type d'échantillons chondritiques et apportent ainsi de nouvelles contraintes au sujet. Les données révèlent des différences systématiques en $\delta^{30}\text{Si}$ entre les différents groupes de chondrites, corrélées avec leur rapport Mg/Si. Ces résultats peuvent être expliqués par la réaction d'olivine avec un gaz riche en SiO qui formerait l'enstatite, en partant d'une composition de chondrite carbonée, corroborant la thèse de Libourel et al. (2006) pour la formation des chondres. Le gradient Mg/Si serait donc aussi lié à la composition du gaz nébulaire et donc de la fO_2 comme nous le verrons par la suite.

3.5. DISTRIBUTION REFRACTAIRES – VOLATILS

Les compositions globales des chondrites sont similaires à la composition de la photosphère solaire, avec l'exception de certains éléments volatils (H, C, N, He) et Li. Cependant, les différents groupes de chondrites présentent différents degrés d'appauvrissement en éléments modérément volatils (Mn, Na, K, Ga, Sn, Se, Zr). La composition en roche totale de la chondrite Ivuna (CI) est considérée comme étant la mesure moyenne des abondances élémentaires du Système solaire, et est donc utilisée comme référence pour les matériaux du Système solaire.

Les différentes classes de chondrites présentent des spectres normalisés au magnésium très fractionnés par rapport à la chondrite CI, et ce fractionnement est proportionnel à la température de condensation des éléments, comme le montre la Figure 1-18. Les chondrites carbonées sont très appauvries en éléments volatils, que ce soit en éléments sidérophiles ou en éléments lithophiles, tandis que les chondrites à enstatite et chondrites ordinaires ne sont appauvries qu'en éléments volatils sidérophiles. Les éléments réfractaires eux, conservent des proportions solaires, avec un rapport Ca/Al ne s'éloignant pas de plus de 10% de la chondrite CI (Hutchison, 2004), sauf pour les chondrites carbonées CH et CB qui présentent des enrichissements en réfractaires sidérophiles traduisant un enrichissement relatif en métal.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ces signatures bien particulières. Wasson & Chou (1974) proposent que les appauvrissements en volatils soient le résultat d'une condensation incomplète due à la perte du gaz avant le terme du refroidissement. Anders (1964) pense quant à lui à l'évaporation partielle d'un matériel de composition initialement solaire. Enfin, Yin (2004) propose que ces signatures soient héritées du milieu interstellaire froid, où le même type de répartition des éléments est observé dans le gaz (Jacquet et al., 2012).

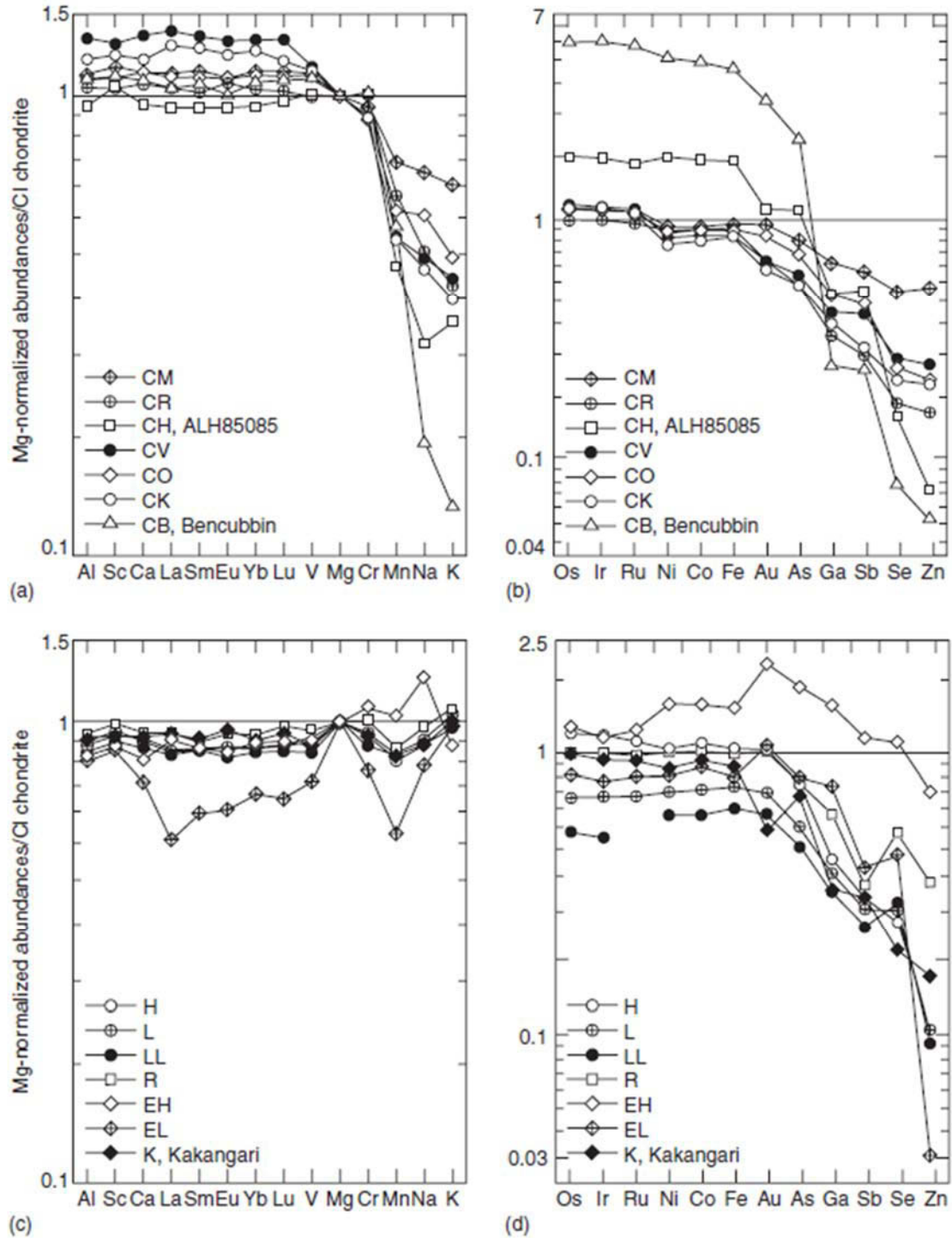


Figure 1-18 : Abondances en éléments lithophiles (a,c) et sidérophiles (b,c) des différents groupes de chondrites, normalisées au Mg et à CI. Dans chaque figure, les éléments sont classés de droite à gauche par volatilité croissante. Figure extraite de Krot et al. (2007).

3.6. DISTRIBUTION DES ISOTOPES

Le Système solaire est globalement homogène en ce qui concerne les isotopes de la plupart des éléments. Cependant on observe des différences, souvent de petite ampleur (de l'ordre du ppm), mais systématiques pour certains éléments, qui produisent ainsi une signature identifiant des régions de Système solaire, des corps parents, ou des processus physico-chimiques. Dans ce paysage, la variation des compositions en **isotopes de l'oxygène** parmi les météorites peut atteindre plusieurs pourcents ce qui en fait un outil remarquable pour comprendre les processus chimiques et physiques ayant opéré pendant la formation du Système solaire (Clayton, 1993). L'oxygène possède trois isotopes stables ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O qui représentent sur Terre 99.76 %, 0.039 % et 0.202 % de l'oxygène total respectivement.

Par convention, on exprime les variations d'abondances d'isotopes en termes de rapport isotopiques, et relativement à un standard arbitraire, le « SMOW » (Standard Mean Ocean Water) :

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 1000 ; \delta^{17}\text{O} = \left[\frac{\left(\frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 1000$$

La composition isotopique en O de tout échantillon peut être représentée par un point sur un « diagramme des trois isotopes », représentant $\delta^{17}\text{O}$ versus $\delta^{18}\text{O}$. La Figure 1-19 montre de manière schématique l'effet de différents processus sur une composition initiale au centre du diagramme. Lors d'un fractionnement induit par un processus physico-chimique cinétique ou à l'équilibre (évaporation, fusion, cristallisation, diffusion...), les variations relatives des rapports $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sont proportionnelles à l'écart de masse entre les différents isotopes : on parle alors de fractionnement dépendant de la masse. Dans ce cas, les différents points issus d'un unique réservoir ayant fractionné se retrouvent sur une droite de pente 0.52. L'apparition de telles droites sur un diagramme des trois isotopes permet donc d'identifier des réservoirs parents à l'origine homogène isotopiquement parlant (point unique sur le diagramme), et ayant subi par la suite des processus de différenciation. C'est le cas pour les échantillons terrestres, qui décrivent la TFL (terrestrial fractionation line) (Figure 1-20), mais aussi de nombreuses achondrites. Au contraire, les analyses des chondrites ne créent, pour la plupart, pas des pentes de fractionnement de masse mais forment des groupes ou s'alignent sur des droites de pentes différentes. Les chondrites ont donc enregistré des fractionnements indépendants de la masse (Figure 1-20).

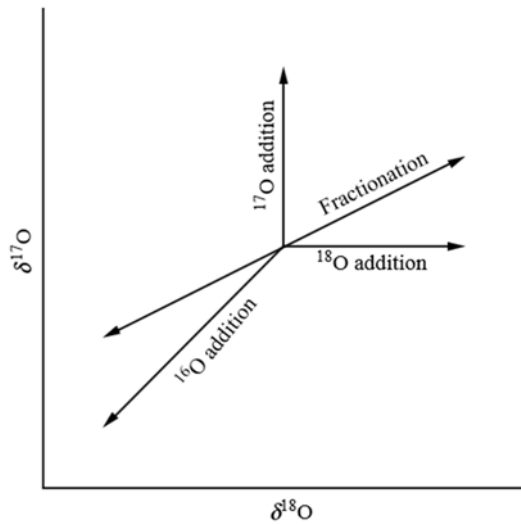


Figure 1-19 : Effet de différents processus sur une composition isotopique initiale au centre du diagramme. Les processus de condensation ou différenciation produisent un fractionnement de masse représentés par une pente 0.52. Les autres pentes sont dues à des injection ou retrait sélectifs d'isotopes dans le système (Clayton, 2010).

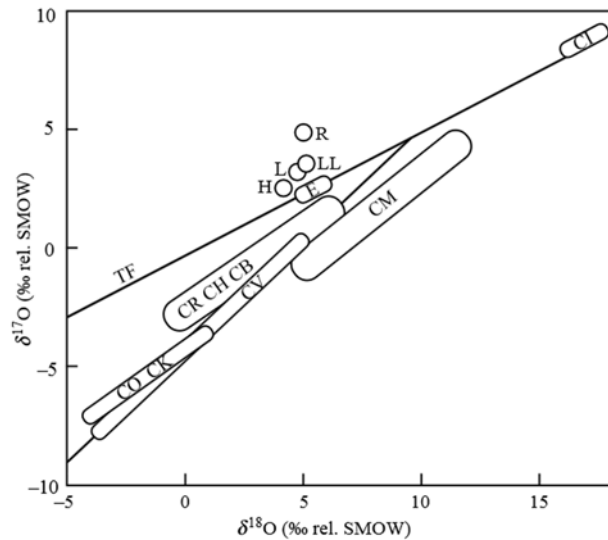


Figure 1-20 : Diagramme des 3 isotopes de l'O présentant les compositions isotopiques des différentes familles de chondrites, comparées à la ligne de fractionnement terrestre (TF) de pente 0.52. Les chondrites à enstatite coïncident avec la TF. Figure extraite de Clayton (2010).

Les composants des **chondrites carbonées** (Figure 1-21) ainsi que les CAIs sont eux extrêmement fractionnés et décrivent une droite de pente 1 qui a été jusqu'à récemment interprétées de diverses façons (droites de mélange : Clayton et al., 1977 ; Krot et al., 2010, effets cinétiques : Young et al., 2008). Les particules de vent solaire collecté par la mission Genesis (NASA) permettent d'y voir plus clair. En mesurant leur composition isotopique, McKeegan et al. (2011) démontrent que le soleil est enrichi en ^{16}O relativement à la Terre, la Lune, Mars, et les météorites. La photosphère solaire préservant les compositions isotopiques globales pour tous les éléments plus lourds que le lithium, McKeegan et al. (2011) concluent que les solides du Système solaire interne ont été enrichis en ^{17}O et ^{18}O d'environ 7% par rapport à ^{16}O avant le début de l'accrétion. Le responsable de cet enrichissement serait la photodissociation des molécules de CO par les UV émis par le jeune soleil. Ce phénomène, appelé « self-shielding », est dû au fait que les UV ayant la longueur d'onde adaptée à la dissociation du C^{16}O sont incapables de pénétrer le nuage moléculaire, et seules les molécules C^{17}O et C^{18}O sont dissociées. Les atomes d'oxygène libérés à l'issue de la réaction se recombinaient alors avec l'hydrogène pour produire de la glace enrichie en ^{17}O et ^{18}O . Cette eau

« lourde » va ensuite être redistribuée dans le disque et altérer les matériaux constructeurs des futures planètes et astéroïdes. On peut se poser la question de l'influence de ce phénomène sur la distribution de l'oxygène dans le Système solaire.

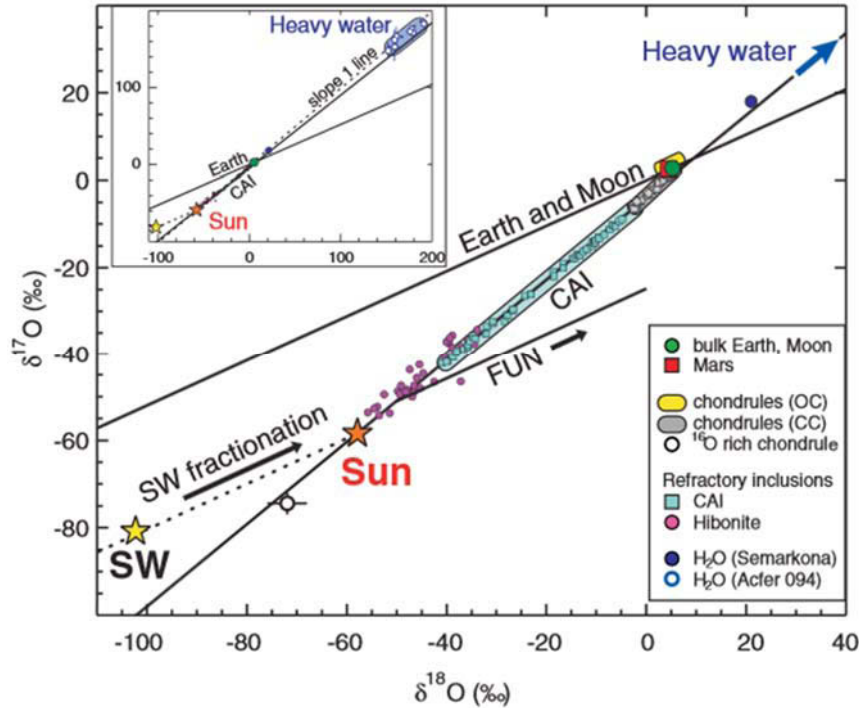


Figure 1-21 : Diagramme des 3 isotopes de l'O présentant les compositions des principaux composants des chondrites, ainsi que des planètes, du vent solaire (SW), et du soleil. Les données s'alignent sur une ligne de mélange principale entre des réservoirs de compositions différentes. Les objets les plus enrichis en ^{16}O sont des grains ultra-réfractaires appartenant à des chondrites carbonées (CC) (rond blanc), les grains d'hibonite et les CAIs. Figure extraite de McKeegan et al. (2011).

Les compositions isotopiques des **chondrites ordinaires** (Figure 1-22) permettent de distinguer les trois catégories (H, L et LL) évoquées plus haut. De manière remarquable, l'analyse individuelle des chondres composant ces météorites ne montrent pas de correspondance avec leur hôte (Figure 1-22). Ainsi toutes les chondrites ordinaires semblent avoir été issues d'une unique population initiale. Les différences entre les analyses en roche totale pourraient alors être le fruit du classement des chondres par leur taille lors de leur transport vers le lieu de formation des astéroïdes, car la taille moyenne des chondres augmente entre les catégories H, L et LL (Rubin, 1989).

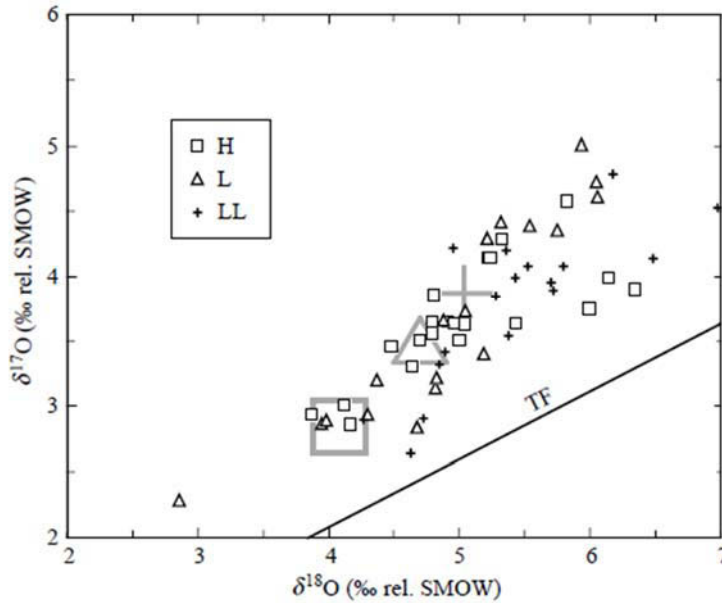


Figure 1-22 : Compositions isotopiques de chondres isolés de leurs hôtes (petits symboles) comparées aux compositions isotopiques de leurs chondrites hôtes (grand symboles gris). Figure extraite de Clayton (2010).

Enfin, la composition des **chondrites à enstatite** est confondue avec celle de la Terre (Figure 1-20), ce qui a conduit à penser que ce type de matériau serait la brique élémentaire principale de notre planète (Javoy et al., 2010). Cependant une étude très récente remet en cause cette hypothèse en apportant la première preuve d'une différence en $\Delta^{17}\text{O}$ entre la Terre et les chondrites à enstatite (Figure 1-23, Herwartz et al., 2014).

L'amélioration des techniques analytiques a permis d'observer des fractionnements plus fins parmi les isotopes d'autres éléments. Des études concernant l'azote (Javoy et al., 1984), le molybdène et le ruthénium (Dauphas et al., 2004), l'osmium (Meisel et al., 1996), le chrome (Trinquier et al., 2007), ou encore le titane (Trinquier et al., 2009) vont dans le sens d'une similarité isotopique entre la Terre et les chondrites à enstatite.

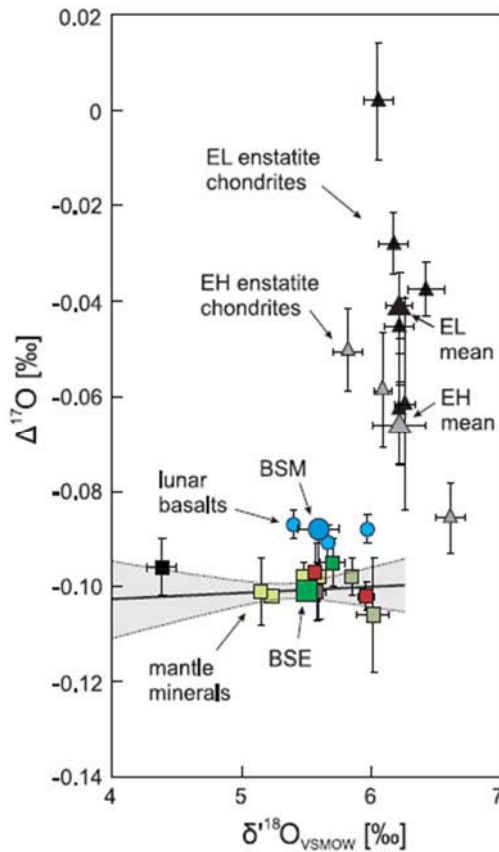


Figure 1-23 : Compositions isotopiques en oxygène d'échantillons terrestres, lunaires et de chondrites à enstatite EH et EL. Chaque type d'échantillon occupe un espace distinct et la composition de la Lune peut être expliquée par un mélange de Terre et d'un impacteur de type chondrite à enstatite. BSE = Bulk Silicate Earth ; BSM = Bulk Silicate Moon. Figure extraite de Herwartz et al. (2014).

3.7. DISTRIBUTION DE LA FUGACITE D'OXYGENE

3.7.1. FUGACITE D'OXYGENE INTRINSEQUE DES CHONDRITES

Comme nous l'avons déjà évoqué de nombreuses fois dans ce chapitre, les différents groupes de chondrites ont enregistré une large gamme de conditions rédox. A l'échelle du Système solaire, l'état d'oxydation est principalement reflété par la distribution du fer parmi ses 3 états communs : Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le Fe^0 est concentré dans le métal, tandis que le Fe^{2+} et Fe^{3+} ont tendance à former des silicates et des oxydes. Ainsi, l'état d'oxydation se traduit en termes pétrologiques par des proportions variables de silicates, oxydes, sulfures et métaux.

L'état d'oxydation des groupes de chondrites peut être représenté dans un diagramme d'Urey-Craig (voir Figure 1-24), dans lequel le fer présent dans le métal et les sulfures est représenté en fonction du fer présent dans le silicate et les oxydes. L'état d'oxydation augmente dans l'ordre enstatite – ordinaires – carbonées. Parmi les chondrites ordinaires, l'état d'oxydation augmente de H à L puis LL, reflétant une diminution du Mg# ($\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})$) des olivines et pyroxènes. Au sein des chondrites carbonées, les chondrites CI sont les plus oxydées.

Enfin, les objets les plus réduits sont les chondrites à enstatite qui ne contiennent pas de fer oxydé.

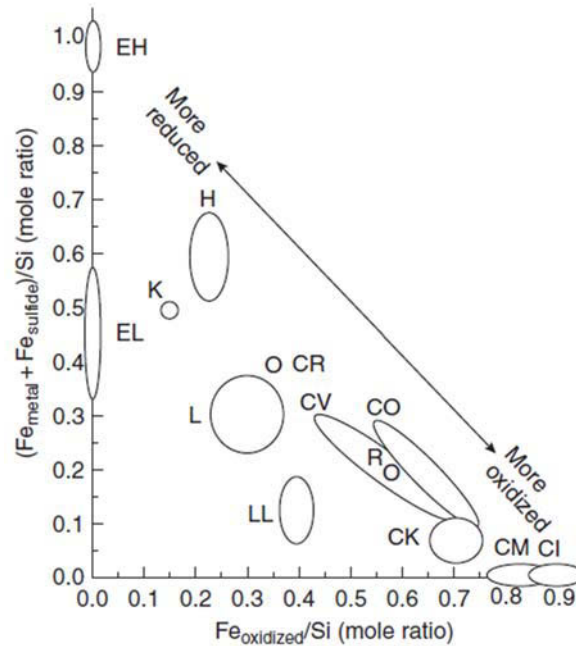


Figure 1-24 : Etat redox des différentes familles de chondrites vu à travers la distribution du fer entre les phases silicatées et les phases métalliques. Figure extraite de Brearley & Jones (1998).

Il est important de noter que les chondrites étant des roches détritiques plus ou moins déséquilibrées, la notion d'état redox est plus le résultat combiné d'enrichissement/appauvrissement en métal et de réactions entre différents composés, que d'un simple équilibre avec un gaz ayant une certaine fugacité d'oxygène. L'état redox des chondrites ne peut donc pas être interprété directement en termes de conditions dans la nébuleuse, mais est en revanche très utile lorsqu'on considère les chondrites comme matériel constructeur d'un objet différencié. Afin de remonter aux conditions de la nébuleuse il faut donc se focaliser sur un équilibre correspondant à un composant particulier des chondrites.

Brett & Sato (1984) ont mesuré expérimentalement la fugacité d'oxygène de la partie silicatée de différentes chondrites en utilisant un électrolyte solide (Figure 1-25). Leur méthode consiste à encapsuler l'échantillon, après l'avoir préalablement broyé et dépourvu de tout métal, dans l'électrolyte, et à soumettre le système à de nombreux cycles de chauffe/refroidissement permettant d'équilibrer le solide avec le gaz à travers la membrane. Ainsi on peut mesurer la différence de potentiel entre l'échantillon et le gaz au contact avec l'interface externe de

l'électrolyte en fonction des différentes températures et remonter aux fO_2 correspondantes en utilisant la loi de Nernst. Les auteurs mesurent donc ici la fO_2 moyenne des différents composés silicatés pour chaque chondrite, on peut donc qualifier cette fO_2 de virtuelle compte tenu du

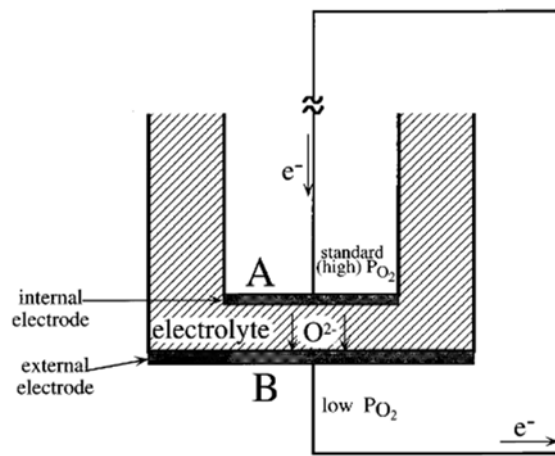


Figure 1-25 : Schéma d'un électrolyte solide. A cause de la différence de potentiel d'oxygène entre la vapeur à l'interface A (haut potentiel en O) et celle à l'interface B, un flux ionique (O^{2-}) généré dans l'électrolyte et transformé en courant, pouvant ainsi être mesuré. Figure extraite de Mendybaev et al. (1998).

déséquilibre entre les différents composants. Néanmoins, les résultats obtenus sont cohérents avec, par exemple, l'état rédox des chondrites tel que défini par le diagramme d'Urey-Craig. Ainsi, la chondrite à enstatite Hvittis (EL6) est équilibrée avec un gaz à environ IW-3, ce qui en fait la chondrite la plus réduite, tandis que la chondrite carbonée se situe un peu au-dessus du tampon IW, et les chondrites ordinaires s'étalent entre ces deux pôles (Figure 1-26).

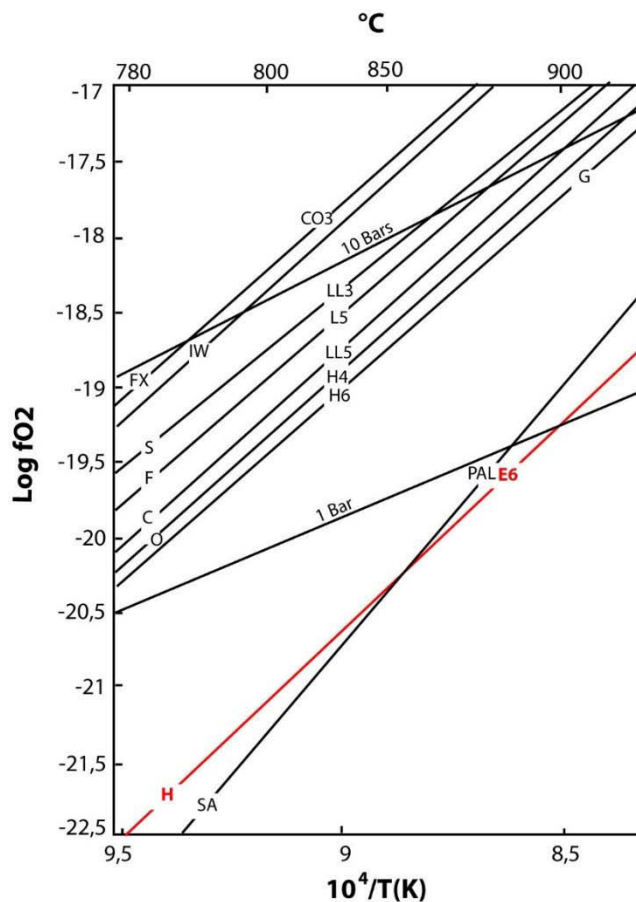


Figure 1-26 : Fugacités d'oxygène intrinsèques de la partie silicatée de différentes météorites, mesurées à l'aide d'une sonde à électrolyte solide, et comparées à l'équilibre fer – wüstite (IW) ainsi que la surface de saturation du graphite à 1 et 10 bars. Fx=Felix, S=Semarkona, F=Farmington, C=Cherokee Springs, O=Ochansk, G=Guareña, H=Hvittis (en rouge), SA=Salta. Les types sont indiqués sur les lignes. D'après Brett & Sato (1984).

3.7.2. fO_2 ET PETROLOGIE

Les chondrites contiennent dans leur matrice des sulfures en quantités très variables. Les **chondrites carbonées** en contiennent très peu, et ceux-ci sont des sulfures de fer : principalement troïlite (FeS), mais aussi pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$), Cubanite ($CuFe_2S_3$) et pentlandite ($(Fe,Ni)_9S_8$). Cependant dans ces objets, le soufre est majoritairement oxydé sous forme de sulfates. De même, le carbone est principalement complexé sous forme de carbonates, bien que la matrice contienne des grains présolaires de SiC et de diamant (Krot et al., 2007).

Les **chondrites ordinaires** contiennent une proportion beaucoup plus significative de sulfures, dont la nature reste cependant similaire à celle des chondrites à carbonées. Selon Grossman et al., (2008), ces objets ont besoin de conditions plus oxydantes que la nébuleuse solaire pour condenser leurs différents composants.

Enfin les **chondrites à enstatite** contiennent une quantité importante de sulfure, la troïlite constituant à elle seule 7 à 15 % de la masse de ces objets (Mason, 1966). Cette troïlite se distingue clairement des troïlites appartenant aux chondrites ordinaires ou carbonées car elle contient des petites quantités de Ti , Cr et Mn , indiquant une probable réduction de ces éléments vers les espèces suivantes : Ti^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} . La spéciation de ces éléments suggère des conditions très réductrices, comme le montre la Figure 1-27, bien que leurs abondances dans les sulfures soient contrôlées par d'autres paramètres que la fO_2 (structure minérale, composition du liquide, pression, température) et ne soient donc pas interprétables précisément en terme de conditions rédox, sans calibration d'un vrai proxy.

De plus les EC contiennent une grande diversité de sulfures accessoires d'éléments normalement lithophiles (Ca , Mg , $Mn...$) : oldhamite (CaS), ninigerite (MgS), alabandite (MnS), keilite ($(Fe,Mg)S$), daubreelite ($FeCr_2S_4$). Or la condensation de ces composés n'est possible qu'à partir d'un gaz dont le rapport C/O est supérieur à 0.9. La composition du gaz solaire possède un rapport C/O de 0.5, ce qui correspond à une fugacité d'oxygène d'environ IW-7. Les chondrites à enstatite ont dû se former dans un gaz proche de la composition solaire mais enrichi en C , et des conditions extrêmement réductrices, inférieures à IW-9 (Figure 1-28 et 1-29, Grossman et al., 2008). Lehner et al., (2013) proposent un modèle alternatif dans lequel les sulfures exotiques ne sont pas formés par condensation, mais par sulfuration des silicates ferromagnésiens par un gaz pauvre en H et riche en S et C , possédant une fO_2 intrinsèque de IW-8 à IW-6, ce qui correspond une fois de plus à la composition du gaz solaire.

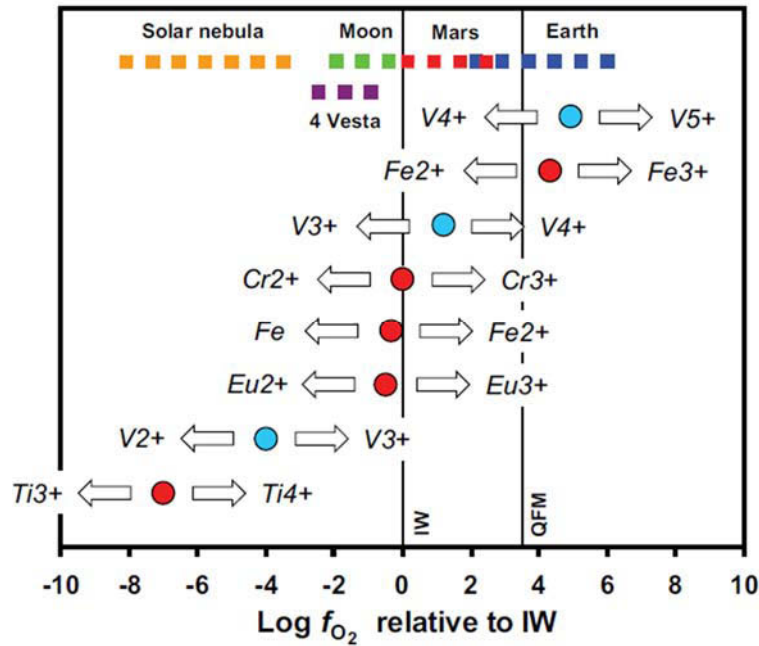


Figure 1-27 : Diagramme schématisant la relation fO_2 – valence, pour différents éléments et dans un liquide silicaté de composition basaltique. Les cercles correspondent au point où l'espèce réduite et l'espèce oxydée d'un même élément coexistent en proportions égales. La palette de fO_2 couvre les conditions du Système solaire et la fO_2 de la nébuleuse et différents planètes ou planétoïdes sont reportés pour comparaison. Figure extraite de (Papike et al., 2004).

Le métal contient du silicium : environ 1 % pour les chondrites EL et 3 % pour les chondrites EH. Dans les conditions de très faible pression dans lesquelles se sont formés les premiers solides à l'origine des chondrites, seuls des rapports $C/O > 0.8$ correspondant à une fO_2 2 ou 3 unités log plus réductrice que du gaz solaire, permettent à une telle quantité de silicium de rentrer en alliage avec le fer et le nickel (Grossman et al., 2008). Ceci est une preuve supplémentaire des conditions extrêmement réductrices ayant régné dans l'environnement de formation des EC. Il faut noter qu'on a également trouvé du Si en solution (0.12 %) dans le Fe de la chondrite carbonée Murchison (CM2, Grossman et al., 1979), ce qui correspond à une composition C/O solaire et donc une fO_2 déjà extrêmement réductrice.

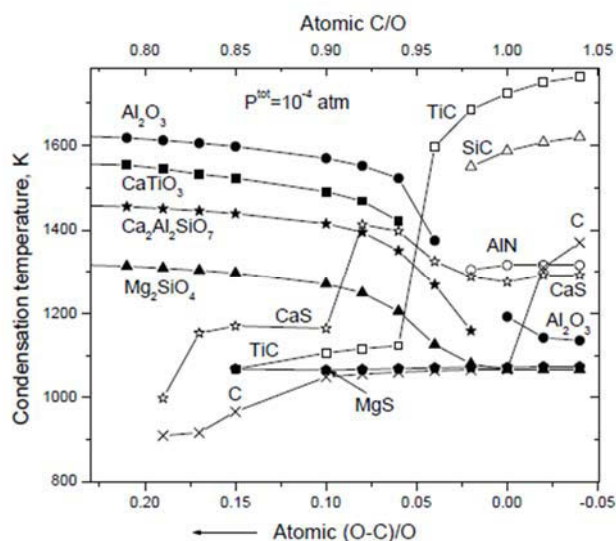


Figure 1-28 : Températures de condensation à l'équilibre avec un gaz de rapport C/O variable. Au-delà de C/O = 0.9, le CaS condense avant le silicate lors du refroidissement du gaz. La composition du gaz solaire possède un rapport C/O de 0.5, ce qui correspond à une fugacité d'oxygène d'environ IW-7. La condensation de sulfures tels que l'oldhamite ou l'alabandite nécessitent des rapports C/O > 0.9, traduisant une fO_2 inférieure à IW-9. Figure extraite de Grossman et al. (2008).

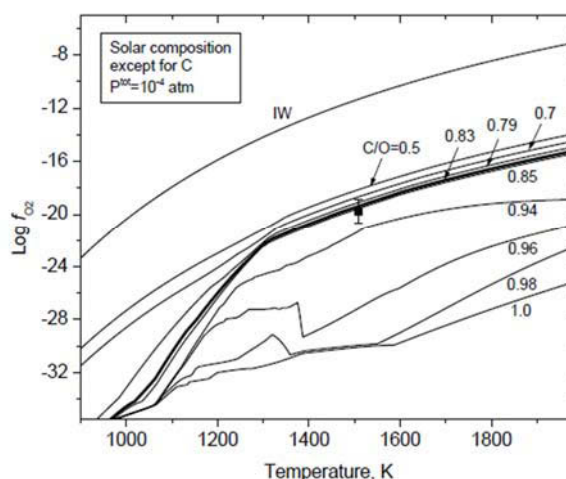


Figure 1-29 : Log fO_2 d'équilibre en fonction de la température à $P=10^{-4}$ atm pour des systèmes de composition solaire sauf pour le carbone. Pour les températures au-dessus desquelles les réactions de condensation produisent des discontinuités dans les courbes, la fO_2 chute de plus en plus rapidement avec l'augmentation du rapport C/O. Le carré noir correspond à la fassaita des CAIs. Figure extraite de Grossman et al. (2008).

3.7.3. FUGACITE D'OXYGENE INTRINSEQUE DES INCLUSIONS REFRACTAIRES

Afin de déterminer la fO_2 du gaz à partir duquel les inclusions réfractaires condensèrent, plusieurs auteurs se basent sur la spéciation du titane dans les minéraux, le partage du Ti dans ces minéraux changeant fortement avec la fO_2 (contrairement, par exemple, au V dont les espèces V^{2+} et V^{3+} possèdent la même compatibilité dans les sites M1 des minéraux mafiques). Simon et al. (2005) mesurent à la microsonde électronique (en calculant la stœchiométrie des minéraux) les quantités relatives de Ti^{3+} et Ti^{4+} dans les pyroxènes au cœur et à la bordure des CAIs, qu'ils traduisent en rapport d'activités des pôles $CaTi^{4+}Al_2O_6$ et $CaTi^{3+}AlSiO_6$ dans le pyroxène qui définit directement un équilibre rédox. Ils découvrent alors que le cœur des inclusions réfractaires est à l'équilibre avec un gaz solaire (à peine une unité log plus réducteur), tandis que les bordures traduisent un équilibre proche du tampon IW (Figure 1-30) (Guan et al., 2000). Simon et al., (2007) confirment par la suite ces résultats en réalisant des analyses XANES et Grossman et al. (2008) obtiennent également ces résultats en analysant cette fois-ci la spéciation du Ti dans des assemblages fassaita + mellilite, et en calibrant la fO_2 correspondante

grâce à des expériences analogues à la formation des CAIs. Ces observations suggèrent que les CAIs se soient créés dans un environnement très chaud et réducteur, proche du soleil, et aient ensuite été pour la plupart redistribuées dans des zones plus oxydantes (Guan et al., 2000 ; Shu et al., 2001).

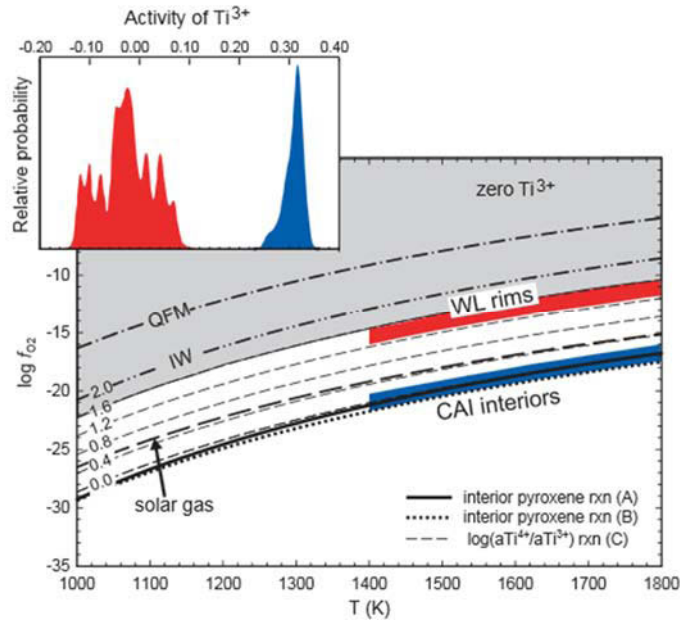


Figure 1-30 : Log fO_2 versus température des cœurs (bleu) et bordures (rouge) de CAIs, basées sur l'activité de Ti^{3+} dans les pyroxènes. Un gaz de composition solaire, ainsi que les tampons IW et QFM sont indiqués pour comparaison. Figure extraite de Simon et al. (2005).

3.7.4. FUGACITE D'OXYGENE INTRINSEQUE DES CHONDRES

Comme nous l'avons vu plus haut, les chondres sont divisés en type I et type II en fonction du taux de FeO des olivines et pyroxènes, ce qui suppose déjà des conditions rédox différentes. Afin de reproduire la morphologie radiale des chondres de type I (cœur d'olivine et couronne enstatite + sulfures), Marrocchi & Libourel (2013) proposent que ces objets se forment dans un gaz non solaire, riche en SiO_{gaz} et comportant une fugacité en soufre et en oxygène assez importante pour saturer le liquide silicaté en FeS. Selon un calcul thermodynamique basé sur des pôles purs, les chondres devraient s'être formés dans des conditions relativement oxydantes ($> IW-3$) (voir Figure 1-31). Ces estimations semblent en accord avec les travaux de Grossman (2010) et Fedkin et al. (2012) qui proposent des conditions entre IW-1 et IW-2 pour expliquer le contenu en FeO des olivines des chondres de type I. Il faut cependant noter que les olivines ne sont pas en équilibre avec les pyroxènes et les sulfures, et que leur fO_2 devrait être plutôt représentative des conditions de leur cristallisation dans le manteau des planétésimaux

de première génération desquels elles pourraient provenir. Par ailleurs Pack et al. (2004) ont observé d'importantes anomalies négatives en Sm, Yb et Eu dans deux chondres appartenant à une chondrite ordinaire. Les auteurs proposent que ces compositions soient une signature d'équilibre gaz-solide (processus de condensation/évaporation) acquise en conditions extrêmement réductrices. Nous proposerons dans le Chapitre 4 une nouvelle fO_2 de formation de chondres de type I, proche du gaz solaire.

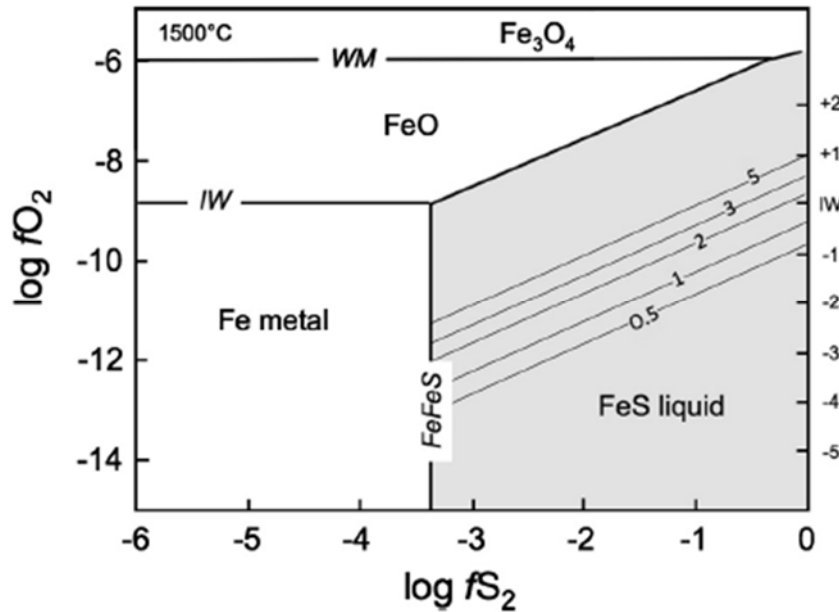


Figure 1-31 : Palette de fO_2 et fS_2 autorisant la minéralogie des chondres de type I. Les lignes allant de 0.5 à 5 (% FeO) correspondent à la réaction produisant l'enstatite en fonction du FeO contenu dans la mésostase. La présence de FeS liquide avec ces pyroxènes n'est alors possible que pour $fO_2 > -13.5$ (IW-3 à 1500°) et $fS_2 > -3.4$. Figure extraite de Marrocchi & Libourel (2013).

3.8. TURBULENCES DANS LA NEBULEUSE ET REPERCUTIONS SUR LA

fO_2

Nous avons vu au fil de cette partie qu'il est possible de ranger les objets primitifs dans deux catégories : ceux dont la formation n'est possible que dans un gaz proche de la composition solaire (chondrites à enstatite, inclusions réfractaires), un peu enrichi en carbone, et ceux dont la formation semble nécessiter des conditions beaucoup plus oxydantes (chondrites ordinaires et carbonées, chondres de type I et II). Il est relativement aisé d'expliquer les conditions de formation de la première catégorie d'objets, car l'extraction d'objets ultra-réfractaires en début de condensation d'un gaz de composition solaire a pour conséquence

d'augmenter un peu le rapport C/O du gaz et de créer ainsi les conditions rédox nécessaires à la formation des chondrites à enstatite.

Au contraire, la seconde catégorie requiert des mécanismes de modification de fO_2 dans la nébuleuse assez efficace pour générer des conditions oxydantes. Les mécanismes capables de produire des fractionnements entre C et O, et donc de faire varier le rapport C/O sont encore mal compris et plusieurs pistes, basées sur des modèles de dynamiques turbulentes de la nébuleuse, sont explorées.

Bien que la théorie de la nébuleuse primitive entièrement évaporée (>1800 K) et refroidissant de manière monotone (Cameron, 1963 ; Kurat, 1988) explique bien l'étonnante homogénéité isotopique du Système solaire, la réalité est beaucoup plus complexe. Le disque primordial est hétérogène et composé : de régions froides, denses et sujettes aux instabilités gravitationnelles et soumis aux ondes de choc (Wood, 1996) ; de régions chaudes, partiellement ionisées et sujettes à des turbulences magnétiques et des courants électriques plans (Joung et al., 2004) ; de flux de matière sujette aux vents et éruptions solaires (Shu et al., 2001) (Figure 1-32). Ces mouvements de matière et ces effets de température sont particulièrement importants car ils vont déterminer la structuration de la matière dans le futur Système solaire. A l'origine, le disque protoplanétaire de notre Soleil a du contenir au moins 0.01 masses solaire de matière

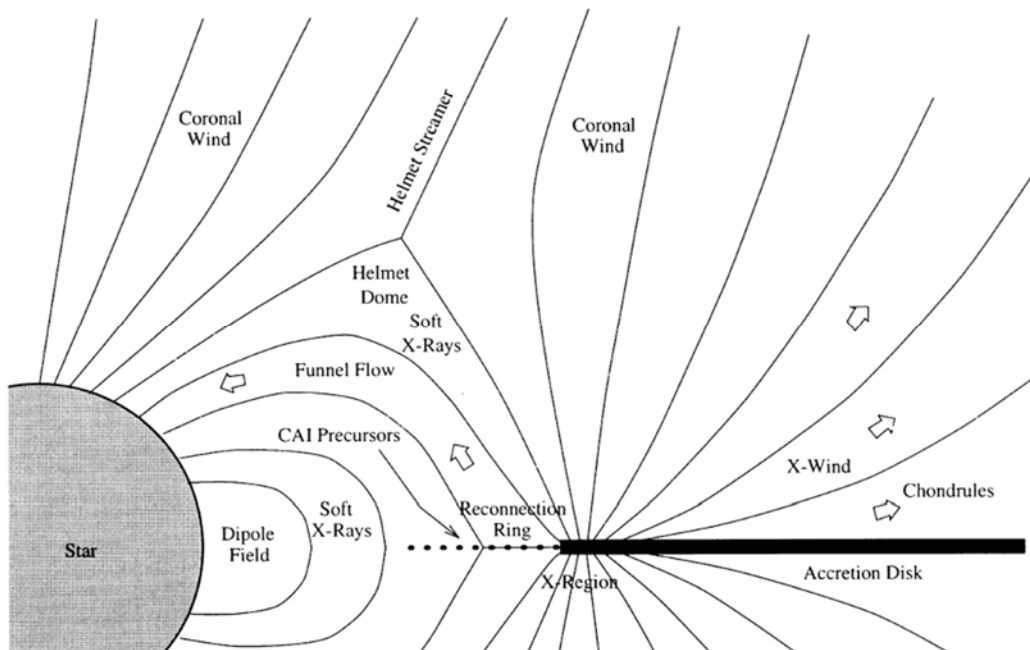


Figure 1-32 : Turbulences dans la nébuleuse solaire, et mouvement d'objets associés. Figure extraite de (Shu et al., 2001).

(Weidenschilling, 1977). La durée de vie limitée des disques protoplanétaires, ainsi que l'observation que la matière ait une tendance naturelle à s'accréter sur l'étoile centrale, suggère que le disque perd progressivement de la masse au cours du temps. Simultanément à la perte de masse, le disque se propage vers l'extérieur afin de conserver son moment angulaire (Chambers, 2007). Dans la région interne, le gaz interagit fortement avec le champ magnétique produit par la rotation du disque. Une partie du flux de matière se dirigeant vers le centre est alors éjectée le long des lignes du champ magnétique. Ce vent (« x-wind ») peut alors emporter des particules, telles que les CAIs, avec lui (Shu et al., 2001, Figure 1-32). Les particules sont alors soumises à d'intenses radiations avant de retomber sur le plan du disque, quelques unités astronomiques plus loin. Cette zone correspond à la ceinture d'astéroïdes.

De manière générale, la pression de gaz dans un disque diminue avec l'éloignement de l'étoile. Le gaz orbite autour de l'étoile un peu plus lentement que les solides, créant alors un vent contraire qui pousse les objets à dériver vers l'étoile. Les objets d'environ 1 mètre sont particulièrement affectés par ce mouvement, qui peut aller jusqu'à 1 unité astronomique pour quelques centaines d'années (Weidenschilling, 1977). Un second processus, appelé « photophorèse », affecte plutôt les particules de la taille du centimètre, tels que les chondres. Les particules en question, soumises à des gradients de température de surface, sont repoussées vers l'extérieur du disque, jusqu'à la ceinture d'astéroïdes où elles se classent en fonction de leur conductivité thermique, densité et taille pour créer les corps parents des chondrites. Ce phénomène empêche aussi les CAIs d'être perdues dans le soleil (Wurm & Krauss, 2006). La structuration de la nébuleuse, ainsi que les mouvements de turbulence sont schématisés dans la Figure 1-33.

Le gradient de température de la nébuleuse crée une série de fronts de condensation pour les volatils. Les corps migrants vers l'intérieur, des corps métriques froids et constitués en grande partie de glaces, perdent de la matière chaque fois qu'ils passent un front de condensation. Les volatils sont alors vaporisés et enrichis dans le Système solaire interne (Figure 1-34). Plus tard, les corps grossissent et le phénomène de migration devient insignifiant. Les volatils sont incorporés aux planétésimaux et le système interne s'appauvrit en volatils. La nébuleuse devient alors plus réductrice (Ciesla & Cuzzi, 2006). Cuzzi & Zahnle (2004) proposent que l'accumulation d'eau grâce à ce phénomène soit à l'origine des conditions oxydantes ayant été nécessaire à la précipitation de silicates riches en FeO des chondres et des chondrites ordinaires et carbonées. Cependant Grossman et al. (2008) et Grossman (2010)

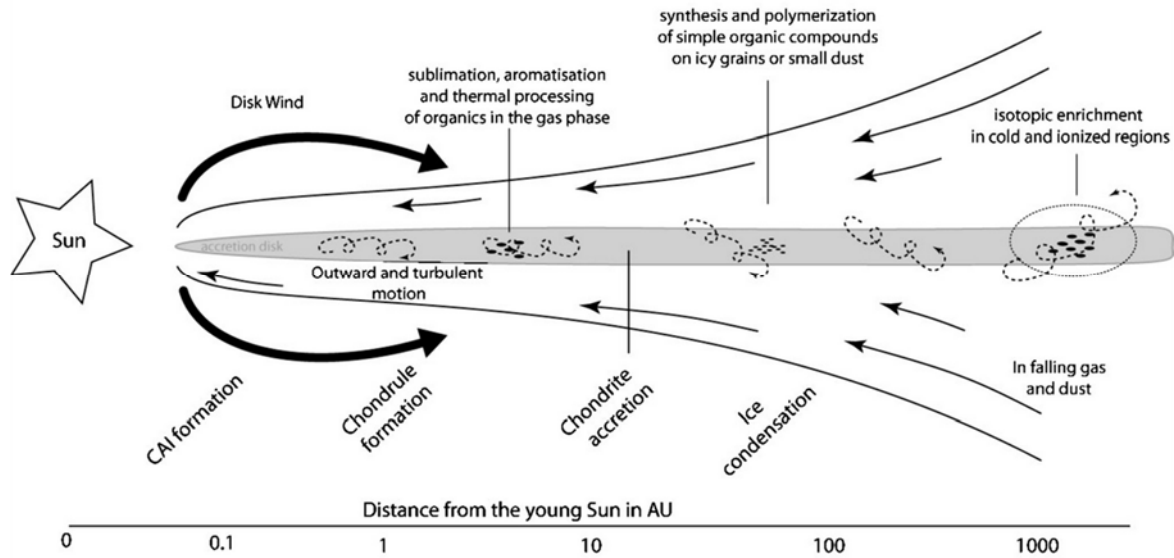


Figure 1-33 : Schéma illustrant la structuration spatiale de la nébuleuse solaire primitive, ainsi que des mouvements de turbulence. Les différents objets primitifs (CAIs, chondres, sont placés dans leur zone de formation potentielle). Figure extraite de Remusat et al., (2010).

calculent que ce phénomène ne permet de remonter la fO_2 qu'à un maximum d'environ IW-4.5, ce qui est largement insuffisant à la précipitation ou cristallisation des silicates riches en FeO comme on en trouve dans les chondres et les chondrites ordinaires et carbonées. Un autre moyen d'augmenter la fO_2 de la nébuleuse est la sédimentation de poussières excentrées et riche en volatils sur le plan du disque, conjuguée à un phénomène d'évaporation. De même que concernant la turbulence radiale, ce mécanisme est incapable de produire des fractionnements de C/O assez grands pour expliquer à la fois les chondrites à enstatite et les objets oxydés (Grossman et al., 2008). La seule alternative à ce jour est d'invoquer une forte hétérogénéité spatiale de la nébuleuse héritée du nuage de gaz primordial.

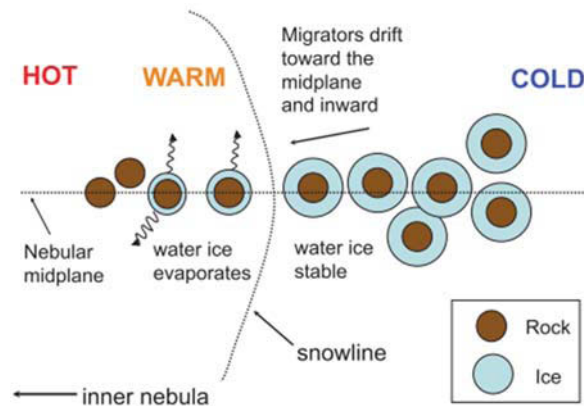


Figure 1-34 : Schéma illustrant l'enrichissement en eau de la nébuleuse interne par la migration radiale de corps riches en glaces d'éléments volatils vers la nébuleuse interne, où les volatils s'évaporent. Figure extraite de Grossman (2010).

4. L'ACCRETION PLANETAIRE : ASSEMBLAGE DES BRIQUES ELEMENTAIRES

4.1. DE LA POUSSIERE AUX PLANETESIMAX

Dans les disques protoplanétaires, les grains de poussière font typiquement 1 micromètre, tandis que les premiers condensats peuvent être de taille centimétrique. Les mécanismes qui permettent aux grains primitifs de s'agglomérer restent mystérieux. En effet, que la nébuleuse soit turbulente ou non, les particules se percutent à des vitesses pouvant atteindre 100 m.s^{-1} (Cuzzi et al., 1993). Les premiers agrégats devaient donc pouvoir résister à de nombreux et puissants chocs. Dans les régions les plus froides du disque, les propriétés spécifiques des grains de glace amorphe ont probablement pu permettre aux particules de se coller (Wang et al., 2005). Dans les régions internes à la limite de condensation des glaces, un autre phénomène a probablement joué un rôle important : le « tribocharging ». Il s'agit d'un transfert de charges électrostatiques lors de collisions, entraînant la formation de dipôles s'attirant fortement les uns les autres (Poppe & Schrapler, 2005).

Afin d'expliquer la formation des planétésimaux, corps solides de quelques kilomètres, il faut invoquer l'instabilité gravitationnelle. En l'absence de turbulences, les particules solides auraient sédimenté sur le plan médian du disque à cause de la composante verticale de la gravité du Soleil. Le disque aurait ainsi pu devenir instable et se rompre en plusieurs amas de matière. Ces amas auraient ensuite pu se contracter afin de former des corps solides de quelques kilomètres (Goldreich & Ward, 1973). Cette théorie a cependant eu ses limites. On sait en effet que l'interaction gaz-poussière lors de la sédimentation dans le disque et la nébuleuse produisent une turbulence appelée « cisaillement turbulent » allant à l'encontre de la sédimentation. Il est donc désormais nécessaire d'invoquer la photoévaporation et l'accrétion progressive du gaz dans le soleil, permettant alors aux solides de se concentrer dans le disque puis en amas (Throop & Bally, 2005). La croissance de ces objets a dû être très rapide dès le moment où ils ont eu des tailles métriques afin de survivre aux puissantes forces les attirant dans le Soleil. On estime que leur formation a duré environ 1 million d'années (Chambers, 2007).

4.2. LA PHASE DE CROISSANCE « BOULE DE NEIGE » (« RUNAWAY GROWTH »)

A ce moment-là, le disque contient encore du gaz dans lequel flottent de nombreux planétésimaux de taille kilométrique. La dynamique d'accrétion commence alors à être dominée par l'attraction gravitationnelle entre les planétésimaux, et les nombreux impacts qu'elle génère. La phase de croissance « boule de neige » commence alors, phase pendant laquelle les corps les plus gros grossissent plus vite que les petits, accentuant ainsi leur différence de masse (Greenberg et al., 1978). A cause de la petite taille des solides, les vitesses de collision sont relativement faibles, favorisant l'accrétion plutôt que la fragmentation (Leinhardt & Richardson, 2002). Cette période va durer 10^5 années.

4.3. LA PHASE DE CROISSANCE OLIGARCHIQUE

En dépassant un diamètre de 1000 km, les embryons planétaires (appelés de la sorte bien qu'ils ne soient pas tous destinés à devenir des planètes) sont soumis à une nouvelle dynamique. Seuls les petits corps peuvent alors participer à leur croissance car les embryons sont espacés. Cette phase est appelée « croissance oligarchique » (Kokubo & Ida, 1998). Pendant cette période, chaque embryon nettoie sa « zone d'alimentation » dans le disque. La matière disponible pour former les objets varie avec la distance héliocentrique, fruit des séquences de condensation et des gradients de température. De manière générale, la partie interne est plutôt composée de matériaux réfractaires, silicates et métaux, tandis que la partie externe contient des composés volatils. Ainsi chaque embryon acquiert une composition unique et reflétant la chimie locale du disque (Chambers, 2007). Le disque est alors rempli de corps de la taille de la Lune à Mars, tandis que les planètes géantes gazeuses ont atteint leur taille finale. Il s'est alors passé environ 3-5 millions d'années depuis le début de l'histoire du Système solaire (Kokubo & Ida, 2002).

4.4. MIGRATION PLANETAIRE ET IMPACTS GEANTS

Le sort des embryons est gouverné par des dynamiques locales, et ceux-ci commencent à s'entre-perturber. Les embryons se rencontrent et s'accrètent lors des impacts géants, tandis que de nombreux petits planétésimaux qui ont survécu jusque-là sont éjectés du Système solaire ou perdus dans le Soleil (Chambers, 2007). Le nombre d'embryon décroît exponentiellement avec le temps, jusqu'à ce que les « survivants » acquièrent une configuration stable.

A ce moment-là, au-delà de 3 U.A., les embryons rocheux et glacés attirent d'énormes quantités de gaz nébulaire et vont ainsi former les planètes géantes. Ces planètes auront mis seulement quelques millions d'années à atteindre leur masse actuelle. Jupiter et Saturne

perturbent fortement l'évolution des embryons dans la région de la ceinture d'astéroïde, entre 2 et 5 U.A. Le disque interne contient alors une centaine d'embryons planétaires noyés dans un essaim de planétésimaux. Cette distribution bimodale est à l'origine de nombreuses théories modernes sur la formation des planètes solides, dont le modèle appelé « Nice model » car il est né à l'observatoire de la Côte d'Azur, à Nice (Gomes et al., 2005 ; Morbidelli et al., 2005 ; Tsiganis et al., 2005). Ce modèle propose que les planètes géantes aient migré depuis une configuration initiale compacte vers leurs positions actuelles, longtemps après la dissipation du disque de gaz. Ce modèle a été le premier à expliquer de nombreuses contraintes simultanément telles que les orbites des planètes géantes, l'existence de la ceinture d'astéroïdes et la ceinture de Kuiper, le bombardement tardif à 3.9 milliards d'années (bien que ce concept soit critiqué dans les discussions actuelles) et les échelles de temps Hf-W pour ces événements, et le modèle est vite devenu un paradigme de la planétologie moderne.

Plus récemment, la même équipe a proposé une évolution de ce modèle, désormais appelé le « Grand Tack model » (« le grand virement de bord ») (Walsh & Morbidelli, 2011 ; Morbidelli et al., 2012 ; Walsh et al., 2012 ; Jacobson & Morbidelli, 2014). Ce modèle décrit la migration de Jupiter et Saturne dans la nébuleuse solaire, et est basé sur des simulations hydro-dynamiques. Le scénario est le suivant : Alors qu'elle est à ce moment la seule planète arrivée à maturation, Jupiter, aspirée par le gaz, migre rapidement vers le Soleil. En moins de 100 000 ans, elle parcourt les 2-3 U.A. qui la séparent de la place actuelle de Mars. En chemin, son influence gravitationnelle repousse tous planétésimaux disponibles vers le Soleil, jusqu'à ce qu'ils forment un anneau compact. C'est à l'intérieur de celui-ci que se créeront ensuite les planètes telluriques, dont la Terre et Mars. Mais Mars, se formant en bordure de l'anneau qui a été « nettoyé » par la planète géante, ne trouve pas beaucoup de planétésimaux pour se « nourrir », ce qui l'empêche de grossir autant que les autres planètes. Lorsque Saturne atteint quasiment sa masse actuelle, elle entame elle aussi une rapide migration vers l'intérieur, et est alors bloquée par l'orbite de Jupiter avec laquelle elle rentre en résonance. La migration est alors inversée et les deux planètes sont éjectées dans le sens inverse : c'est le grand virement de bord (Figure 1-35). Les planètes s'écartent lentement du Soleil pour aller se stabiliser sur leurs orbites actuelles. Lors de ces mouvements violents, les planètes déstabilisent tous les objets du disque et procèdent à un mélange important. On peut aujourd'hui observer directement ce mélange en observant la diversité chimique de la ceinture d'astéroïdes.

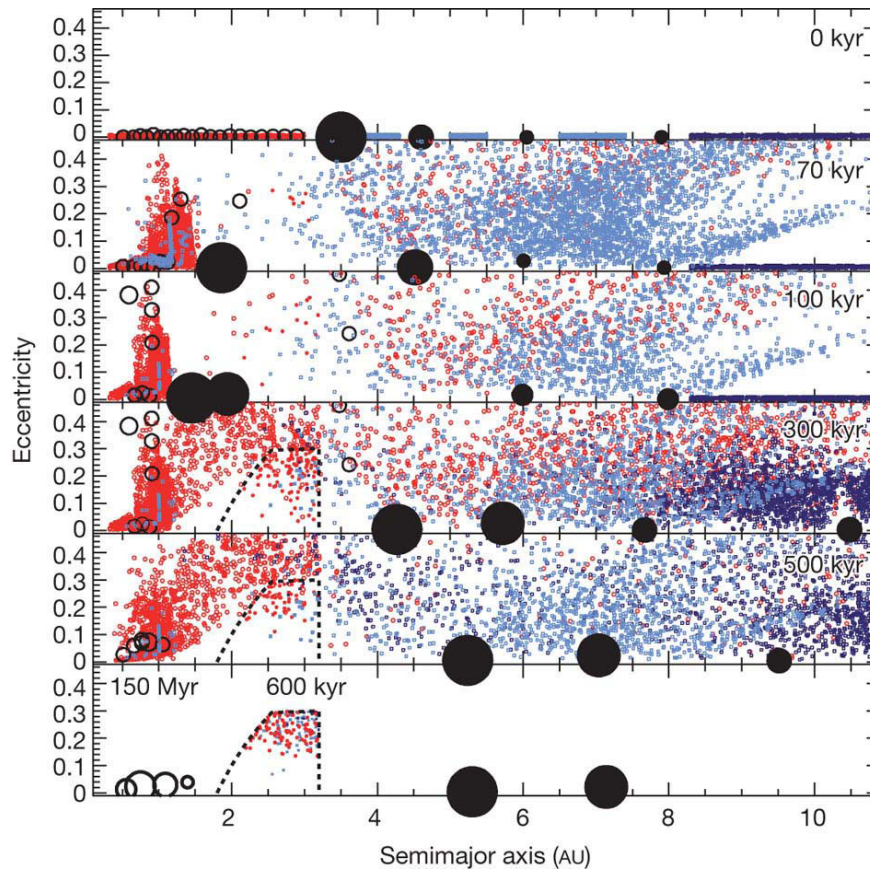


Figure 1-35 : Evolution des embryons et planétésimaux pendant la croissance et la migration des planètes géantes. Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune sont représentées par des ronds noirs tandis que les embryons de planètes telluriques sont représentés par des cercles. Les points rouges représentent les planétésimaux de type S et les points bleus les planétésimaux de type C. Figure extraite de (Walsh et al., 2011).

Au cours de ces grands bouleversements dans la géométrie du Système solaire naissant, les embryons planétaires sont soumis à un régime de bombardement intensif et la plupart d'entre eux finissent par acquérir leur taille actuelle. Cependant, les collisions ne sont pas totalement efficaces et produisent une érosion progressive des proto-planètes (Agnor & Asphaug, 2004). La théorie de l'érosion collisionnelle est actuellement au cœur du débat car elle remet en question l'évolution en système fermé qui était jusqu'alors considérée pour les planètes (O'Neill & Palme, 2008).

Certains impacts tangentiels sont même capables d'arracher assez de matière pour créer un satellite massif, tel que la Lune (Canup & Asphaug, 2001). Au final, ce processus de formation des planètes telluriques dure environ 50-100 millions d'années. Il s'arrête lorsque le nombre d'objets survivants devient suffisamment petit, et leurs distance orbitales mutuelles suffisamment grandes, pour que les collisions ne soient plus possibles.

4.5. LA TERRE ET SA RELATION AVEC LES CHONDRITES

Les caractéristiques chimiques globales de la Terre ne permettent pas d'attribuer sa formation à une famille spécifique de chondrites. La composition du manteau terrestre pour les éléments majeurs (Si, Mg, Fe, S, Al, Ca), déduite des échantillons provenant du manteau supérieur, sont similaires à la composition de la nébuleuse primitive, représentée par la chondrite CI (Palme & O'Neill, 2004). De même, les abondances des éléments réfractaires lithophiles réfractaires du manteau primitif (croûte + manteau) sont le mieux approchées par les compositions des chondrites carbonées, en particulier CV (Stracke et al., 2012). Cependant la théorie d'une Terre formée de chondrites carbonées est limitée par les différences isotopiques entre la Terre et les CC, et la grande différence d'état rédox entre les deux objets.

La position héliocentrique de la Terre au moment de son accréation coïncide avec la zone supposée de formation des chondrites à enstatite. En effet l'absence d'eau dans les chondrites à enstatite ainsi que leurs isotopes de l'oxygène suggèrent une formation dans le Système solaire interne sec, au niveau de la zone d'accréation de Mercure et la Terre (Weisberg & Kimura, 2012). La présence d'eau sur Terre est anormale par rapport à sa localisation, et est attribuée à un apport tardif se déposant en grand déséquilibre (par rapport au matériel « sec ») à la surface de la Terre (Figure 1-36). Nous discuterons la nature de cet apport tardif dans la section suivante. De plus en considérant que le noyau est à l'équilibre avec le manteau, la teneur en FeO du manteau (8 %) impose des conditions de maximum 2 unités log sous le tampon IW à la fin de l'extraction du noyau. Ces nombreux indices suggèrent donc un lien de parenté entre la Terre et les chondrites à enstatite (Javoy et al., 2010).

La Terre silicatée (BSE pour Bulk Silicate Earth) possède un rapport Mg/Si superchondritique (Jagoutz et al., 1979), ce qui constitue une énigme depuis de nombreuses années. Il a d'abord été proposé que le Si manquant ait été extrait du silicate lors de l'extraction du noyau (Ringwood, 1958). D'autres auteurs pensaient cependant que le fractionnement Mg/Si provenait de la volatilité relative du Si comparé au Mg. Fitoussi et al., (2009) ont testé ces différentes hypothèses en étudiant la relation entre fractionnement Mg/Si et isotopes du Si. Leurs analyses corroborent finalement la thèse du Si piégé dans le noyau, et les fractionnements des isotopes du Si observés dans les roches terrestres sont compatibles avec les conditions pression-température supposées pour les conditions de formation du noyau. La solubilisation

du silicium dans le noyau requiert une fO_2 très réductrice, que seules les chondrites à enstatite peuvent fournir en tant que matériau constructeur.

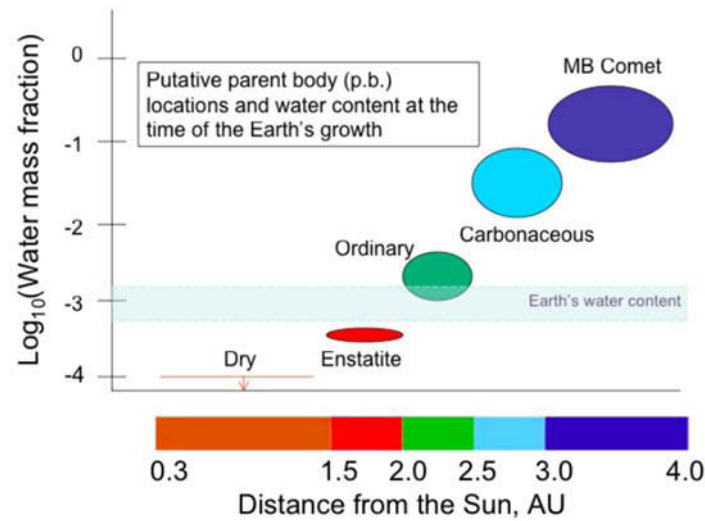


Figure 1-36 : Contenu en eau des différentes chondrites et comètes, corrélé avec la distance héliocentrique des corps parents supposés de ces objets dans la ceinture d'astéroïdes. La Terre se situe dans la zone chaude et sèche, ce qui n'est pas compatible avec sa teneur en eau, due à un apport tardif de matériel hydraté. Figure extraite de Morbidelli et al. (2012).

L'argument le plus fort en faveur d'une Terre principalement composée de chondrites à enstatite était jusqu'à récemment la grande similarité isotopique des deux objets. Comme nous l'avons vu dans la section 3.6, la composition des chondrites à enstatite est confondue avec celle de la Terre pour de nombreux isotopes (N, Mo, Ru, Os, Ti). De récentes études ont contesté cette parenté possible en mesurant des différences dans les isotopes du Si entre la Terre et les EC (Fitoussi, 2012 ; Savage & Moynier, 2013). Leur modèle montre que le fractionnement observé ne serait produit qu'en extrayant 12 % de Si dans le noyau, ce qui est incompatible avec les considérations géophysiques. Savage & Moynier (2013) considèrent néanmoins que la Terre puisse s'être formée dans la même zone du disque que les chondrites à enstatite. Très récemment, une différence infime mais significative en isotopes de l'oxygène a été mesurée pour la première fois entre la Terre et les EC (Herwartz et al., 2014). Les auteurs de ces mesures suggèrent que les chondrites à enstatite n'aient contribué que partiellement à la composition de la Terre, en constituant le matériau du dernier impacteur, Théia, responsable de la formation de la Lune.

Enfin, une théorie alternative propose que la Terre ne soit pas chondritique. La Terre silicatée est plus appauvrie en éléments modérément volatils (non sidérophiles) que toutes les familles de chondrites, les EH et les CV étant les chondrites les plus appauvries. De plus l'appauvrissement de la BSE n'est pas proportionnel à l'appauvrissement des chondrites, et n'est donc pas uniquement dû à un fractionnement dû à la condensation dans la nébuleuse ce qui suggère par conséquent une perte de volatils post-nébulaire (Campbell & O'Neill, 2012). Cette composition pourrait être expliquée par i) le fait que les chondrites ne soient pas représentatives de la composition du Système solaire ou ii) la perte dans l'espace d'un réservoir enrichi en éléments volatils et incompatibles (ce réservoir se créant lors d'un événement de différenciation silicatée ultra-précoce de la Terre) par érosion collisionnelle, lors des impacts violents de la fin de l'accrétion (O'Neill & Palme, 2008 ; Campbell & O'Neill, 2012).

4.6. LA FORMATION DE LA LUNE

La théorie de l'impact géant pour expliquer la formation de la Lune est largement soutenue dans la communauté scientifique. Canup & Asphaug (2001) proposent le premier modèle dans lequel la Lune est créée à partir de la condensation/accrétion de la matière éjectée par la collision entre la proto-Terre et un corps de la taille de Mars nommé Théia. Cet impact géant serait ainsi la dernière étape de l'accrétion terrestre, le matériau apporté par Théia constituant les derniers 10 % de la masse de la Terre. Ce modèle est principalement contraint par le moment angulaire du système Terre-Lune, ainsi que la différence de densité entre les deux corps (la Lune étant moins dense que la Terre). Ce type de modèles prédit que la Lune soit composée de 70 à 90 % de matériel provenant de Théia (Figure 1-37).

Or, le programme Apollo, en nous procurant de nombreux échantillons lunaires, a apporté de fortes contraintes géochimiques incompatibles avec ce modèle : la composition de la Lune en isotopes de l'oxygène, le titane, le calcium, le silicium et le tungstène a jusqu'à très récemment été mesurée identique à celle de la Terre. Ces données peuvent être expliquées par trois possibilités : i) La proto-Terre et Théia se sont formées à partir du même réservoir isotopique dans la nébuleuse, ce qui est théoriquement très peu probable ; ii) à l'issue de l'impact, le nuage de particules éjectées subit une homogénéisation isotopiques ; iii) les modèles numériques prédisant 70 à 90 % de matériel provenant de Théia sont faux.

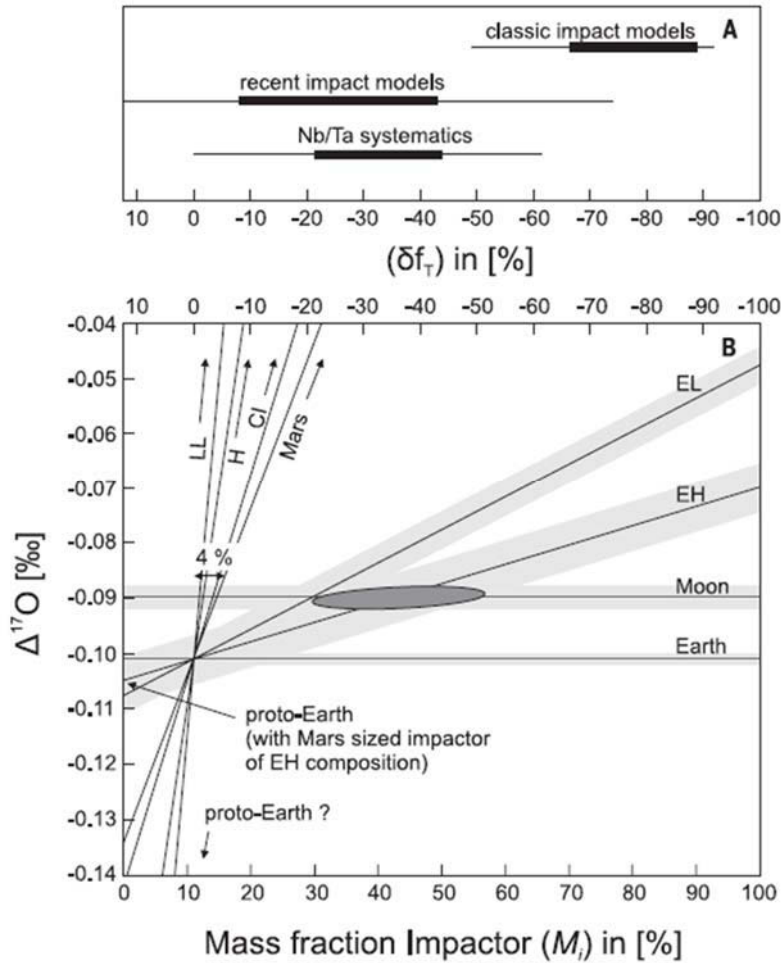


Figure 1-37 : Bilans de masses possibles (conduisant à la formation de la Lune) à l'issue d'un mélange entre différents impacteurs et la proto-Terre. A- Pourcentage de différence compositionnelle entre la Terre et la Lune tels que prédits par des simulations numériques classiques, récentes, ou la systématique Nb/Ta. B- Bilan de masse pour les isotopes de l'oxygène en considérant un mélange entre la proto-Terre et différents matériaux chondritiques pour Théia. Seul un impacteur de composition EH permet d'apporter les 10 % nécessaires à la fin de l'accrétion terrestre. La Lune serait alors composée à 43 % de matériel provenant de Théia. Figure extraite de Herwartz et al. (2014).

Récemment pourtant, les simulations numériques et les données isotopiques semblent se réconcilier. Premièrement, de nouveaux modèles numériques voient le jour : les uns proposent un impacteur beaucoup plus petit (2 % de la masse terrestre, Cuk & Stewart, 2012) ou beaucoup plus gros (50 % de la masse terrestre, Canup, 2012), et les autres une dynamique de collision différente (Reufer et al., 2012). Dans les deux cas, ces modèles prédisent une Lune composée majoritairement de matériel terrestre, ce qui explique du coup la similarité isotopique entre les deux corps (voir Figure 1-38). De l'autre côté, une très récente étude isotopique mesure pour la première fois une différence isotopique de l'oxygène significative entre les roches lunaires et terrestres, ainsi que les chondrites à enstatite qui étaient elles aussi considérées identiques à la Terre en terme d'isotopes de l'oxygène (Herwartz et al., 2014). En réalisant un calcul de bilan de masse, les auteurs proposent que Theia soit de type chondrites à enstatite et contribue à environ 43 % de la masse de la Lune. Une explication alternative serait que la Lune et la Terre aient été identiques isotopiquement juste après leur formation, mais qu'un vernis tardif de type chondrites carbonées ait affecté la Terre au détriment de la Lune (Willbold et al., 2011 ; D. Herwartz et al., 2014).

La systématique Nb/Ta a également été utilisée pour comprendre l'histoire du système Terre-Lune. La Terre silicatée et la Lune possèdent un rapport Nb/Ta fractionné par rapport aux proportions chondritiques ($\text{Nb/Ta} = 19.9$) et différent entre elles : $\text{Nb/Ta} = 14$ pour la BSE et $\text{Nb/Ta} = 17$ pour la Lune (Münker et al., 2003). En réalisant un simple mélange entre un morceau de Terre et du matériel chondritique, ces auteurs prédisent une Lune composée à moins de 50 % de Théia (Figure 1-37). Nous développerons cette problématique dans le Chapitre 5.

4.7. LE VERNIS TARDIF

Comme nous le développerons dans la section suivante, les éléments sidérophiles sont d'excellents traceurs de la séparation métal-silicate, et leur appauvrissement dans le manteau terrestre doit être proportionnel à leur degré de sidérophilie (coefficient de partage métal – silicate) dans les conditions physiques de l'équilibre silicate – métal, ce qui est le cas pour les éléments faiblement à moyennement sidérophiles. Au contraire, les éléments hautement sidérophiles (les platinoïdes Pt, Pd, Re, Ir, Ru, Os) sont relativement abondants dans le manteau terrestre, et ces concentrations requièrent donc l'accrétion tardive de matériel riche en ces éléments, postérieurement à la formation du noyau (Kimura et al., 1974 ; Holzheid et al., 2000) : c'est la théorie du vernis tardif. Un apport chondritique de seulement 0.7 % de la masse totale de la Terre serait suffisant pour expliquer la composition du manteau (Holzheid et al., 2000). De même, les concentrations en Te, Se et S du manteau ne s'expliquent pas avec les coefficients de partage métal – silicate mesurés en conditions de séparation du noyau (haute pression - haute température, basse fO_2) (Rose-Weston et al., 2009 ; Wang & Becker, 2013), et l'addition de matériel de type chondrite ordinaire à hauteur de 0.5 % de la masse de la Terre suffit pour expliquer les concentrations, bien qu'une étude récente démontre que la composition en soufre du manteau n'a pas besoin de l'ajout d'un vernis tardif (Boujibar et al., 2014). Enfin, et nous l'avons déjà évoqué, la présence d'eau et de certains éléments extrêmement volatils tels que les gaz rares ou l'azote sur Terre est anormale (cette anomalie est aussi visible au niveau des isotopes de H, N, Ne ou encore Ar) et requiert un apport tardif hydraté, de type chondrite carbonée (CI – CM) (Marty, 2012 ; Wang & Becker, 2013).

La datation des cratères d'impacts sur les planètes, en particulier grâce aux roches lunaires a mis en évidence un pic au niveau du taux de bombardement cataclysmique des planètes telluriques, qui intervint autour de 3,9 milliards d'années, c'est à dire 600 millions d'années après la formation de la Terre (Figure 1-38). Cet épisode est appelé « grand bombardement tardif » (Koeberl, 2006). La migration des planètes (modèle de Nice, décrit dans la section 4.4)

aurait provoqué une déstabilisation gravitationnelle et la dispersion du disque trans-Neptunien et de la ceinture d'astéroïdes, provoquant un bombardement tardif de toutes les planètes terrestres, bien après la formation du noyau terrestre ou même la formation de la Lune (Walsh & Morbidelli, 2011 ; Morbidelli et al., 2012 ; Jacobson & Morbidelli, 2014). Ce mécanisme pourrait avoir apporté sur Terre le matériel riche en volatils invoqué par la théorie du vernis tardif.

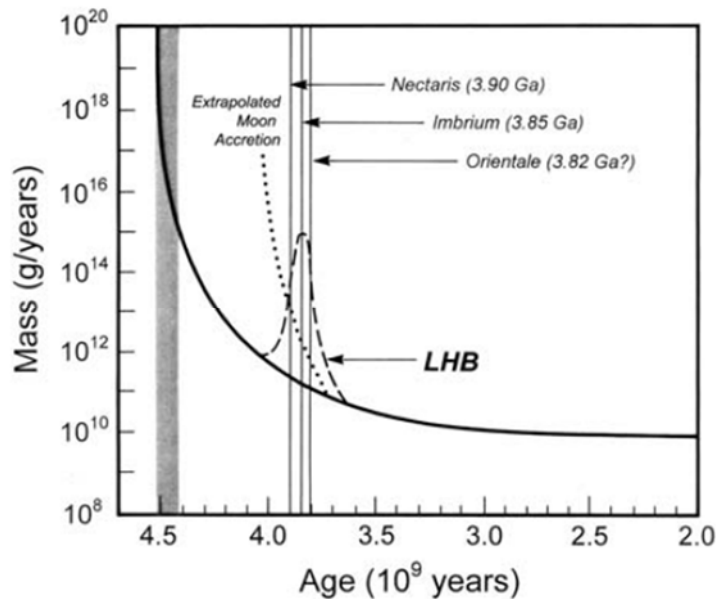


Figure 1-38 : Flux de la masse accrétée par la Lune au cours du temps et âges des cratères principaux associés au bombardement tardif (LHB pour Late Heavy Bombardment). La courbe noire correspond à l'extrapolation du flux actuel jusqu'à la naissance du Système solaire. La courbe pointillée correspond aux flux extrapolé à partir du bombardement tardif, qui est probablement faux car il implique une accréation de la Lune à 4.1 Ga. La barre grise correspond à un âge de la Lune. Figure extraite de Koeberl (2006).

5. REDISTRIBUTION DES ELEMENTS AU COURS DE LA DIFFERENCIATION PRECOCE

Dès les premiers stades d'accrétion, les corps du disque protoplanétaire subissent de nombreuses transformations. La matière condensée, sédimentée et agglomérée chauffe, initiant ainsi une réorganisation de la matière qui cherche à atteindre l'équilibre thermodynamique. Les deux fractionnements principaux sont 1) la séparation métal/silicate, correspondant la plupart du cas à l'extraction d'un noyau, et 2) la différenciation silicatée lors de la cristallisation de l'océan magmatique. La distribution des éléments traces dans les différentes enveloppes de la Terre, la Lune, et les achondrites s'est faite lors de ces grands évènements. Pourtant la

complexité des phénomènes (océan magmatiques multiples, accréation et extraction continue du noyau, fractionnements tardifs, système ouvert...) à tendance à brouiller les pistes dans les échantillons. Nous allons ici faire le point sur les conditions ayant produit ces grands événements ainsi que les contraintes apportées par les échantillons terrestres, lunaires et les achondrites.

5.1. LES ACHONDRITES : TEMOINS DE LA DIFFERENCIATION

Les achondrites, ou météorites non-chondritiques, sont les météorites issues de corps parents ayant subi une différenciation chimique plus ou moins poussée. Les objets ayant subi une fusion très peu poussée sont regroupées dans la catégorie « achondrites primitives » tandis que les autres objets sont issus de corps différenciés et sont donc classés dans la catégorie « météorites différenciées » (Figure 1-39). Les météorites différenciées proviennent de corps parents ayant expérimentés de forts degrés de fusion partielle, une homogénéisation isotopique, et une importante différenciation chimique. En fonction de leur abondance en métal Fe(Ni), ces météorites sont divisées en trois types : les achondrites, correspondant aux parties silicatées des planétésimaux, les météorites de fers, correspondant aux noyaux des planétésimaux, et les météorites silicate-métal, ou pallasites, dont l'origine est toujours débattue (Figure 1-39). Enfin chacune de ces catégories contient de nombreuses familles de météorites, réunies par leurs caractéristiques isotopiques traduisant un lien de parenté (Krot et al., 2007).

Les aubrites sont particulièrement intéressantes car ce sont les achondrites les plus réduites : leur silicate ne contient quasiment pas de FeO, et comme les chondrites à enstatite elles contiennent des sulfures de Ca, Cr, Mn, Ti et Na, éléments normalement lithophiles, et l'alliage Fe(Ni) contient du Si (van Acken et al., 2012). De plus elles possèdent la même composition isotopique en oxygène et en titane (Figure 1-40, Zhang et al., 2012) que les chondrites à enstatite, et sont donc généralement considérées comme étant liées au corps parent de ces objets, et pourraient donc avoir un rôle à

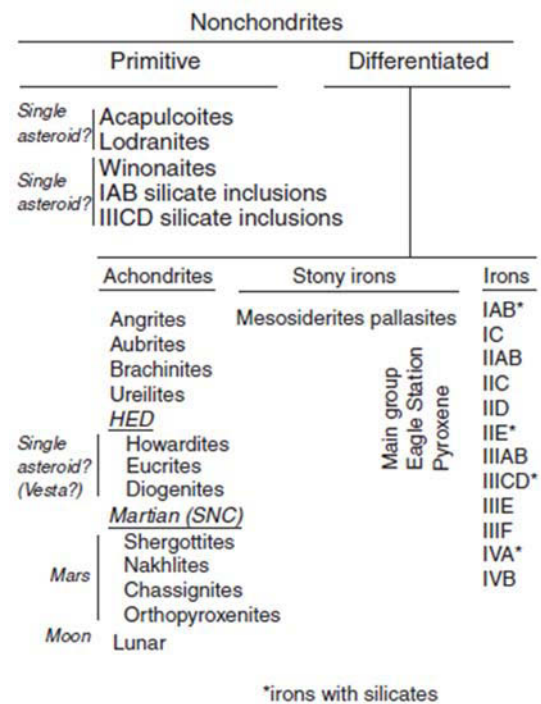


Figure 1-39 : Classification des non-chondrites. Figure extraite de Krot et al. (2007).

jouer dans l'histoire du système Terre-Lune. Les études mesurant des différences isotopiques entre les météorites à enstatite et la Terre réfutent cette théorie. Keil (2010) et Savage & Moynier (2013) pensent quant à eux que les chondrites à enstatite et les aubrites ne viennent pas des même corps parents, mais ont pu se former dans une même zone, localisée dans le Système solaire interne. Les aubrites pourraient alors être des analogues à l'histoire primitive des planètes telluriques, en particulier la Terre.

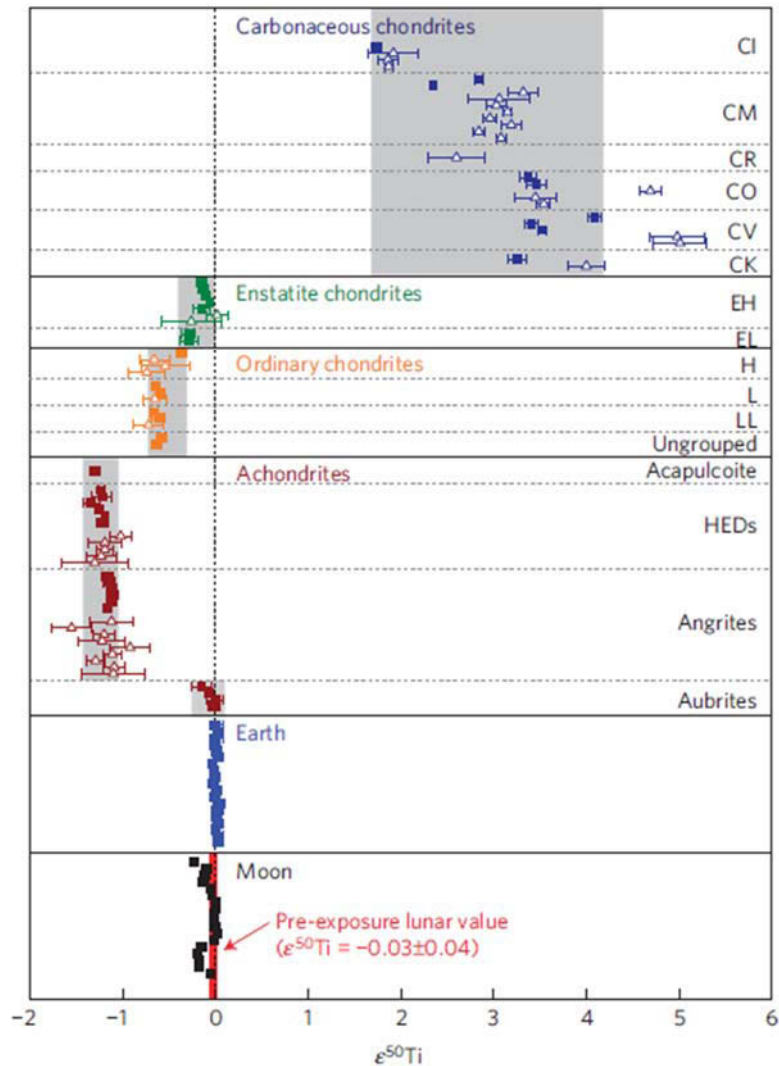


Figure 1-40 : Composition isotopiques en Ti des différentes familles de chondrites et d'achondrites, ainsi que de la Terre et de la Lune. Figure extraite de Zhang et al. (2012).

5.2. ECHELLES DE TEMPS

Afin de dater le processus ayant eu lieu dans l'histoire du jeune Système solaire, on combine des chronomètres constitués de radio-isotopes de longue période et de courte période (voir Tableau 1-1). Les systèmes à longue vie ($^{238,235}\text{U} - ^{206,207}\text{Pb}$, $^{147}\text{Sm} - ^{143}\text{Nd}$) donnent des âges absolus, mais pour des âges très précis pour des processus ayant eu lieu il y a 4.5 milliards d'années, seuls les âges U-Pb sont suffisamment résolvents. Les radio-isotopes à courte vie ($^{26}\text{Al} - ^{26}\text{Mg}$, $^{182}\text{Hf} - ^{182}\text{W}$), sont des nucléides instables injectés très tôt dans la nébuleuse solaire. L' ^{26}Al ne pouvant pas être synthétisée par une étoile de la taille de notre Soleil, Gounelle & Meynet (2012) proposent que cet élément provienne du vent d'une étoile massive née quelques millions d'années avant notre Soleil. Cette étoile géante, en accumulant autour d'elle de gigantesques quantités de gaz d'hydrogène, aurait produit une nouvelle génération d'étoiles – dont notre Soleil – et peut par conséquent être considérée comme l'étoile mère de notre Soleil. L'étoile a été baptisée Coatlicue, référence à la déesse aztèque ayant donné naissance au soleil, et est morte quelques millions d'années plus tard dans une explosion de type supernovae, distribuant alors une partie des éléments nouvellement créés à la nébuleuse proto-planétaire. Ces éléments (^{26}Al et ^{182}Hf) ont aujourd'hui complètement disparus et on détecte leur paléo-distribution dans les réservoirs primitifs à travers la présence des isotopes fils. Les isotopes à très courte vie sont de puissants outils de datation car l'abondance de leurs isotopes fils varie fortement dans un petit laps de temps produisant une très bonne résolution temporelle. L'hypothèse de départ est que les isotopes de courte vie soient distribués de manière homogène dans la nébuleuse primitive, bien que ce postulat soit aujourd'hui débattu (Trinquier et al., 2009).

Tableau 1-1 : Principaux chronomètres du Système solaire primitif, d'après Kleine & Rudge (2011).

Parent	Fils	Demi-vie (My)	Application
^{26}Al	^{26}Mg	0.73	Age relatif des CAIs et des chondres
^{53}Mn	^{53}Cr	3.7	Age relatif des météorites et de leurs composants
^{182}Hf	^{182}W	8.9	Formation du noyau des planétésimaux et des planètes
^{146}Sm	^{142}Nd	103	Différenciation du manteau des planètes
^{135}U	^{207}Pb	703	Age absolu des CAIs ; formation du noyau terrestre
^{238}U	^{206}Pb	4468	

Le système $^{182}\text{Hf} - ^{182}\text{W}$ est particulièrement utile pour étudier l'accrétion planétaire et la formation des noyaux. Tout d'abord les deux éléments sont réfractaires ce qui implique qu'ils soient très peu affectés par les processus nébulaires. Lors de la formation du noyau, le tungstène, sidérophile, est emporté par le métal, tandis que l'hafnium, lithophile, reste dans le manteau silicaté. Au cours du temps le manteau accumule du ^{182}W radiogénique par décroissance de l' ^{182}Hf , tandis que la composition isotopique en W du noyau reste constante. Dans le cas où la formation du noyau se produit tant que le ^{182}Hf est encore en vie, le manteau évolue avec un excès en ^{182}W comparé au matériel non-différencié (par hypothèse chondritique), tandis que le noyau développe un déficit en ^{182}W (Kleine et al., 2009 ; Kleine & Rudge, 2011). La Figure 1-41 schématise la chronologie des événements marquant le jeune Système solaire telle que déterminée par la systématique Hf-W.

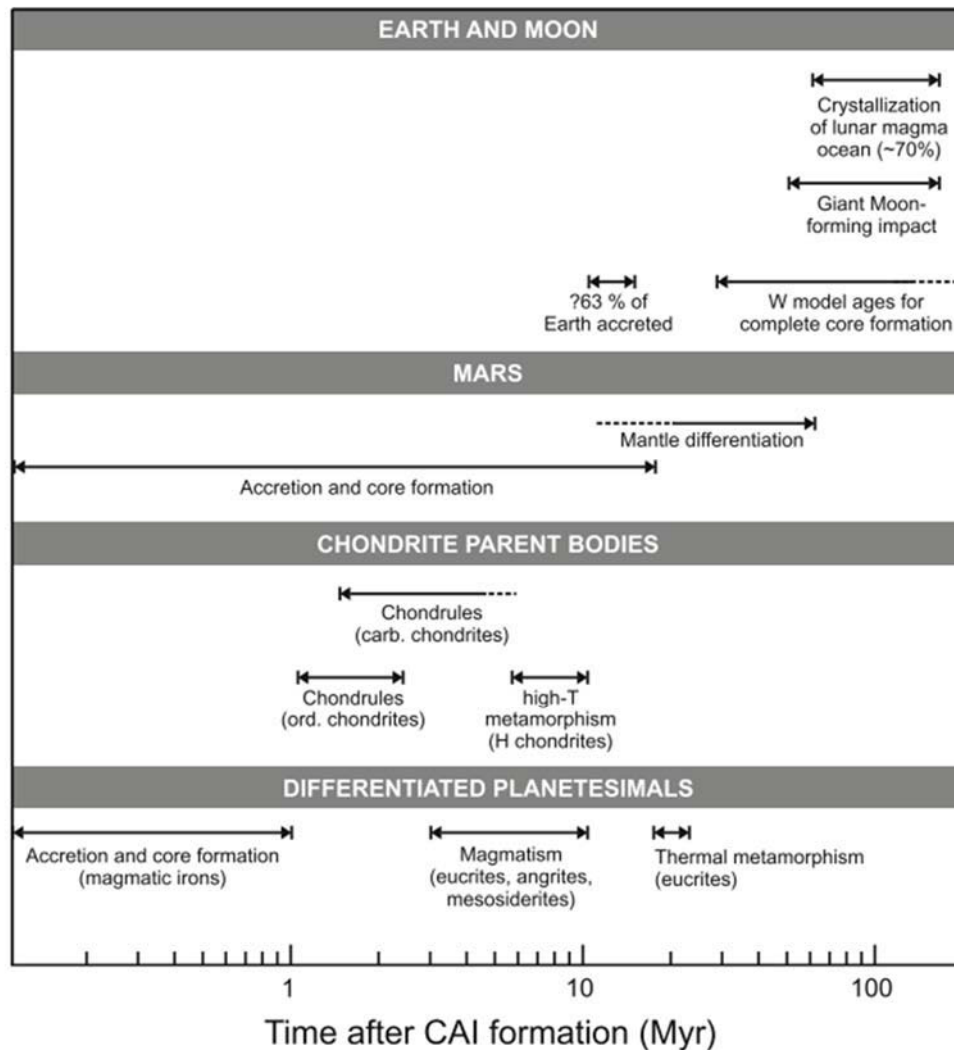


Figure 1-41 : Chronologie des événements marquant le jeune Système solaire telle que déterminée par la systématique Hf-W. Figure extraite de Kleine et al. 2009.

Le système Sm – Nd est quant à lui très utilisé pour étudier les différenciations précoces silicatées. Le ^{142}Nd est un isotope provenant de la désintégration du ^{146}Sm . Ce système isotopique est éteint (sa demi-vie est de 68 millions d'années, Kinoshita et al., 2012) et, bien que le Sm et le Nd aient des comportements géochimiques très similaires, ils présentent une différence d'incompatibilité : le Nd est plus incompatible que le Sm. Les événements de différenciation très précoces dans l'histoire de la Terre entraînent un fractionnement chimique du rapport Sm/Nd au sein des différents réservoirs silicatés et ces mêmes réservoirs acquerront par la suite des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ différents au cours du temps par désintégration radioactive (Rizo et al., 2012).

Comprendre la chronologie des éléments du Système solaire requiert donc une connaissance parfaite du comportement (partage) des éléments impliqués dans les systématiques isotopiques, et dans les conditions adéquates à la différenciation planétaire.

5.3. FUSION ET OCEANS MAGMATIQUES

Lors de leur accréation, les objets du Système solaire accumulent des sources d'énergie. Les planétésimaux (dont le rayon fait quelques centaines de kilomètres) qui s'accrètent pendant les premiers millions d'années après la condensation des premiers solides ont probablement fondu énormément si ce n'est intégralement, dû à la chaleur dégagée par la désintégration des isotopes radioactifs de courte vie tels que l' ^{26}Al (Urey, 1955). Après les 3 premiers millions d'années, l' ^{26}Al est éteint. De la même manière, les embryons planétaires et planètes ont eux aussi énormément fondu, à cause de la conversion d'énergie cinétique en chaleur lors des impacts de fin d'accréation. La période des impacts géants a eu lieu pendant les premiers 100 millions d'années. Ainsi on pense que le stade d'océan magmatique a significativement affecté le Système solaire primitif et a fortement influencé la différenciation compositionnelle et la structure des planètes (Figure 1-42, Greenwood et al., 2005 ; Elkins-Tanton, 2012). L'océan magmatique est défini par deux critères (Taylor & Norman, 1992). Premièrement le magma doit se comporter rhéologiquement comme un liquide, et contenir une fraction de cristaux suffisamment faible pour qu'ils soient en suspension dans le liquide et ne créent pas de réseaux. Deuxièmement, le magma doit composer au moins 10 % du corps, ce qui équivaut à un niveau profond de 170 km dans la Lune ou de 600 km dans la Terre.

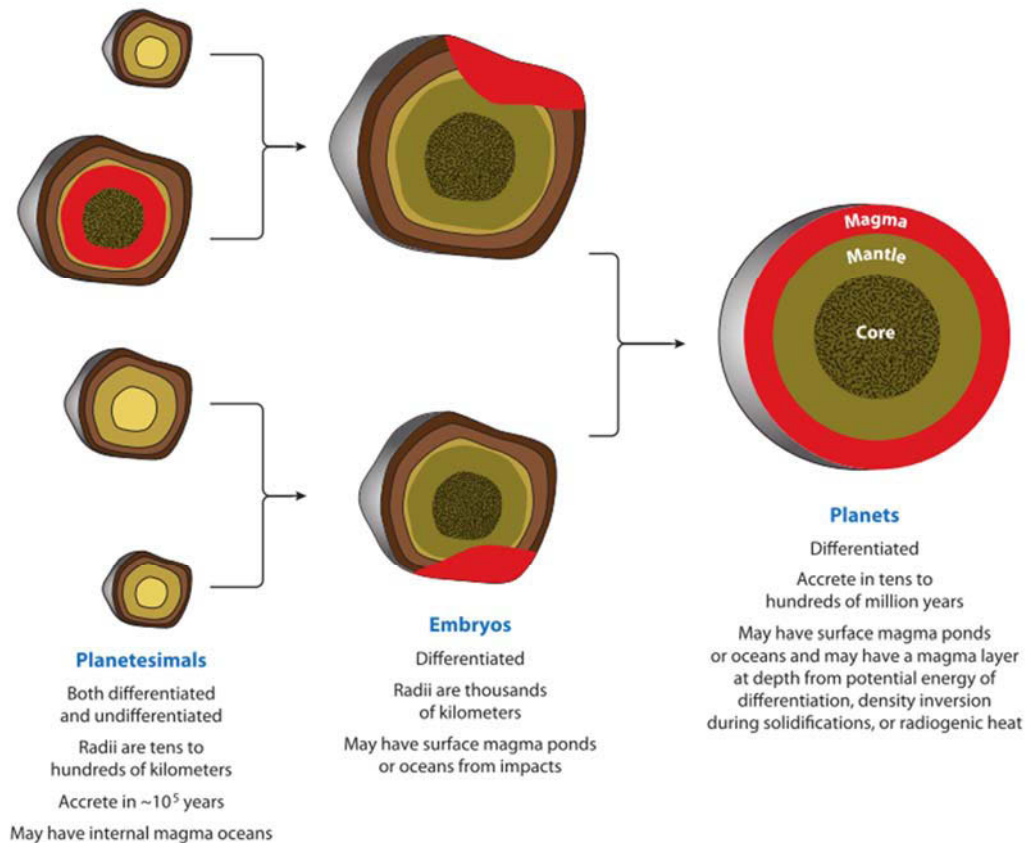


Figure 1-42 : Schéma illustrant le processus de fusion généralisé dans l'histoire du Système solaire primitif. Figure extraite de Elkins-Tanton (2012).

La première grande preuve de l'existence du stade d'océan magmatique vient de l'étude de la composition de la Lune (Warren, 1985). En effet les échantillons lunaires témoignent d'une structure en couches : une croûte majoritairement composée de feldspath plagioclases surplombant un manteau d'olivines et de pyroxènes, le tout recoupé par des basaltes riches en éléments incompatibles (KREEP basaltes – K pour potassium, REE pour terres rares et P pour phosphore) provenant d'un niveau intermédiaire (sous la croûte). Une telle structure n'a pu être mise en place que dans le cadre d'un océan magmatique où les différents minéraux en cristallisant se sont triés par densité et où les basaltes KREEP échantillonneraient le dernier magma résiduel, alors enrichi en incompatibles (Figure 1-43).

Aujourd'hui, l'océan magmatique est invoqué, sur la base de l'observation des échantillons et des observations à distance, pour expliquer la différenciation et la diversité des lithologies de nombreux corps dont la Terre, Mars, Mercure et 4-Vesta (Elardo et al., 2011 ; Elkins-Tanton, 2012).

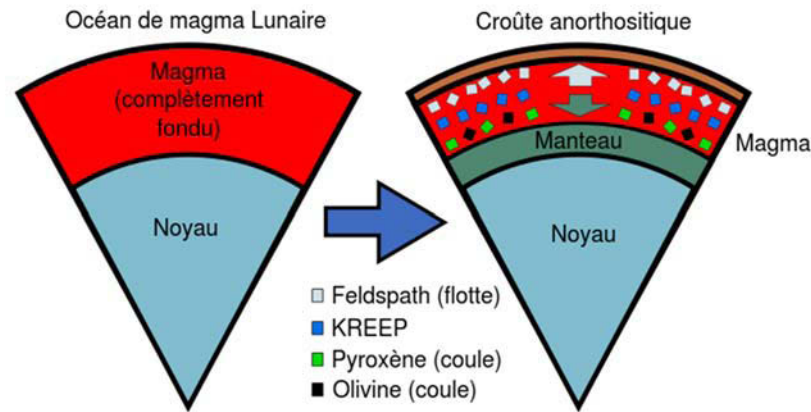


Figure 1-43 : Schéma (pas à l'échelle) montrant la cristallisation de l'océan magmatique lunaire et formation des différentes couches : croûte anorthositique, manteau profond et magma résiduel source des basaltes KREEP. © Daniel Arnold / NASA.

5.4. L'EXTRACTION DU NOYAU

La première conséquence de la fusion du matériau brut non-différencié est la séparation mécanique du métal et du silicate. Il existe une théorie répandue selon laquelle le stade d'océan magmatique est nécessaire à la ségrégation du métal, du fait que l'angle de mouillage des alliages de fer impliqués sur les grains de silicate est trop grand pour permettre la percolation du métal liquide dans le silicate solide (Minarik et al., 1996 ; McCoy et al., 2006). Des études proposent cependant que le métal puisse ségréguer à travers un silicate quasiment intégralement solide, en percolant aux grains de joints, assistés par un processus de déformation (Hustoft & Kohlstedt, 2006). La phase d'océan magmatique ne serait alors pas nécessaire pour expliquer le noyau des planètes. Au contraire, les météorites primitives ayant à peine fondu devraient avoir extrait une partie de leur métal.

5.4.1. L'EXTRACTION PRECOCE D'UN LIQUIDE FES

Lors de l'augmentation de la température sur les planétésimaux, et en considérant que ceux-ci ont une composition chondritique, le premier liquide produit (à 1200 K) est un liquide eutectique Fe-FeS (Walter & Trönnies, 2004). Le liquide FeS est potentiellement le premier à être extrait du silicate, emportant avec lui les éléments chalcophiles du futur manteau silicaté, tels que le plomb (Jones et al., 1993). Au cours des premières phases de l'accrétion, la phase sulfurée est supposée avoir percolé au centre des planétésimaux pour former le noyau (Yoshino et al., 2003). Cependant Gaetani & Grove (1999) démontrent que l'angle de mouillage entre un liquide sulfuré et de l'olivine est contrôlé par la concentration d'oxygène dissout dans le liquide.

A une fO_2 proche du tampon FMQ, ils mesurent un angle de 52° contre un angle de 90° pour des conditions rédox proche du tampon IW (Gaetani & Grove, 1999 ; Terasaki et al., 2008). A priori donc, les conditions réductrices de la Terre primitive ne sont pas favorables à la ségrégation d'un liquide FeS. De plus, la pression a également une influence importante sur la solubilité de l'oxygène dans le liquide FeS, et au-delà de 3 GPa, ce dernier n'est plus capable de percoler (Terasaki et al., 2007; Terasaki et al., 2008). Seuls les petits planétésimaux oxydés sont donc supposés avoir subi la percolation d'un liquide FeS (Terasaki et al., 2008). Au contraire, un fois le corps planétaire assez gros pour fondre de manière généralisée, la mise en place d'océan magmatique permet la ségrégation du liquide sulfuré dont la densité (environ 6 g.cm^{-3} , et sensible à la pression, Kavner et al., 2001) induit son accumulation à la limite manteau-noyau, ou au fond de l'océan magmatique partiel.

De récentes analyses de la systématique Hf –W réalisées sur différentes familles de météorites de fer indiquent que l'extraction du noyau des planétésimaux aurait été un processus long (s'étalant sur un million d'années) et aurait impliqué une ségrégation précoce d'un liquide Fe-FeS, suivie plus tard de la ségrégation des alliages riches en fer (Kruijer et al., 2014). L'extraction précoce d'un liquide FeS au début du refroidissement des océans magmatiques serait donc un processus répandu dans l'histoire des planétésimaux et des planètes. La ségrégation de moins d'1 % d'un liquide sulfuré tardif, l'« Hadean Matte », aurait par la suite fractionné l'uranium du plomb (Wood & Halliday, 2005 ; Kiseeva & Wood, 2013), remettant à zéro les chronomètre U-Pb tandis que le système Hf-W était déjà éteint.

Le liquide FeS joue un rôle primordial dans le bilan des éléments chalcophiles. Des études récentes suggèrent qu'en conditions réductrices, certains éléments lithophiles auraient des affinités grandissantes pour la phase sulfurée. Ce serait par exemple le cas de l'uranium, élément qui joue un rôle très important dans la production de chaleur à l'intérieur de la Terre (Wheeler et al., 2006). Nous apporterons de nouvelles contraintes expérimentales à ce sujet dans le Chapitre 6.

5.4.2. LE TEMOIGNAGE DES ELEMENTS SIDEROPHILES

Les éléments trace sidérophiles sont d'excellents traceurs de la séparation métal-silicate. En effet, ils sont extraits par le métal liquide et sont ensuite piégés dans le noyau (ou l'amas de métal), où ils sont alors isolés chimiquement d'un manteau (ou partie silicatée) appauvri en sidérophiles. Les abondances élémentaires de la Terre silicatée normalisées à CI et Mg traduisent deux mécanismes principaux. Tout d'abord on observe un appauvrissement croissant

des éléments avec leur volatilité ; cette composition est héritée de la condensation partielle des briques constructrices de la Terre, ou bien est due à la vaporisation et la perte d'un gaz suite à de violents impacts (Wood et al., 2006). Puis on observe un appauvrissement en éléments sidérophiles, et cet appauvrissement est d'autant plus important que leur degré de sidérophilie (représenté par le coefficient de partage métal/silicate) est élevé (Figure 1-46). Les éléments ont donc été extraits du silicate par une phase liquide métalliques, et probablement piégés dans le noyau (Drake & Righter, 2002 ; Wood et al., 2006). Ces résultats apportent une contrainte importante à l'histoire de la Terre car ils impliquent qu'il y ait eu un équilibre métal-silicate. La détermination expérimentale de coefficients de partages dans des conditions de P, T et fO_2 précises permettent de remonter aux conditions de formation du noyau. Pour cela, les bonnes conditions sont celles qui produisent des D permettant aux points de remonter sur la tendance de volatilité dans la Figure 1-43.

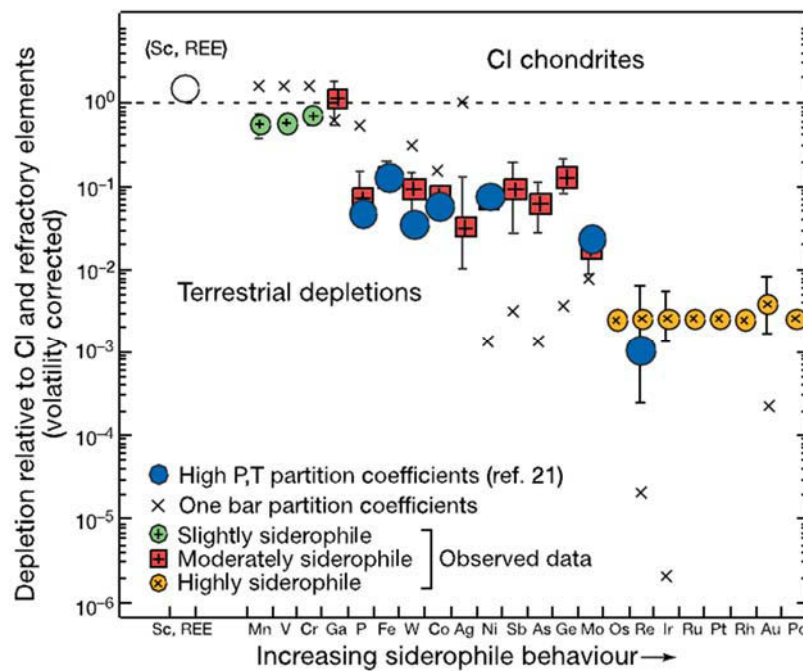


Figure 1-43 : Abondances des éléments sidérophiles dans la Terre silicatée, relativement à CI, et corrigées de leur volatilité, et comparées aux abondances calculées avec des données de partage métal –silicate obtenues à 1 bar (croix). Les concentrations calculées sont d'accord avec la composition de la BSE sauf pour les éléments hautement sidérophiles. Figure extraite de Drake & Righter (2002).

Afin de résoudre la question des conditions de formation du noyau, un nombre important d'études ont proposé des coefficients de partage métal-silicate dans des conditions variables. Parmi ces conditions, la pression est celle qui fait le plus consensus depuis que des expériences en cellule à enclumes de diamants ont prouvé que seule une pression de 30-52 GPa expliquait les appauvrissements couplés en Ni et Co du manteau terrestre (Figure 1-44, Bouhifd & Jephcoat, 2011).

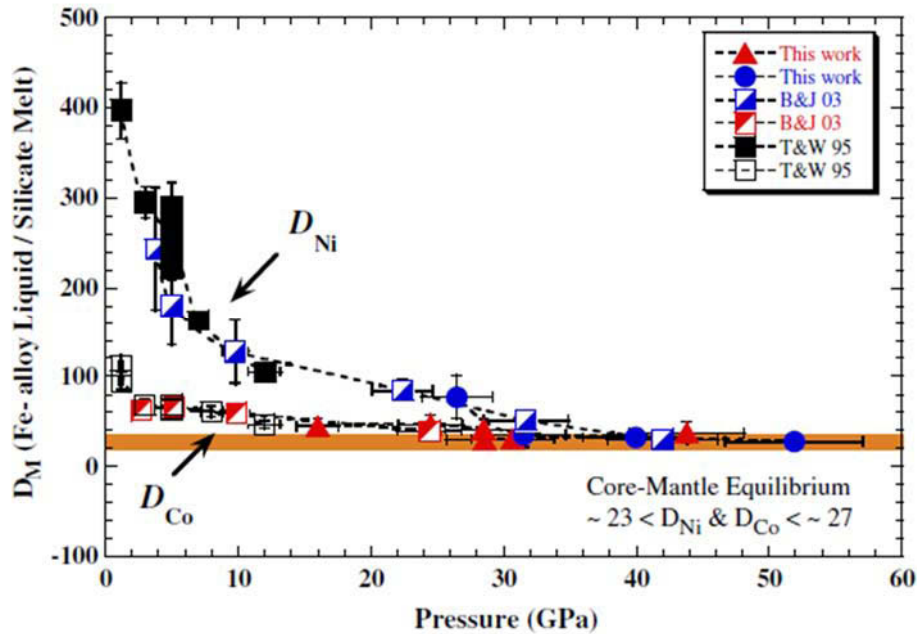


Figure 1-44 : Coefficients de partage de Ni et Co entre liquide silicaté et liquide métallique en fonction de la pression. La fO_2 intrinsèque des expériences est d'environ IW-2. Seul le partage à très haute pression permet de reproduire les concentrations en Ni et Co de la Terre silicatée. Figure extraite de Bouhifd & Jephcoat (2011).

Cependant les signatures en d'autres éléments sidérophiles, sont encore soumises à débat car le comportement de ces éléments est parfois complexe. Dans le Chapitre 5 nous étudierons le comportement des HFSE dans les systèmes métal-silicate et nous verrons en quoi Nb et Ta sont d'excellents traceurs de la fO_2 de ségrégation du métal.

5.4.3. LES MODELES DE FORMATION DU NOYAU

Wood et al. (2006, 2009), en se basant sur le déficit en éléments sidérophiles de la Terre silicatée, proposent un modèle physique de formation du noyau pour la Terre : les planétésimaux, tout en s'écrasant sur l'embryon terrestre, vont se fondre dans l'océan magmatique. Les noyaux des impacteurs vont ainsi tomber jusqu'au fond de l'océan, puis percoler jusqu'au noyau sous forme de diapirs. Ce phénomène a lieu en continu pendant

l'accrétion. Dans le modèle le métal injecté dans le système s'équilibre totalement avec l'océan magmatique, tandis qu'il reste isolé du manteau solide qu'il traverse pour atteindre le noyau (Figure 1-45).

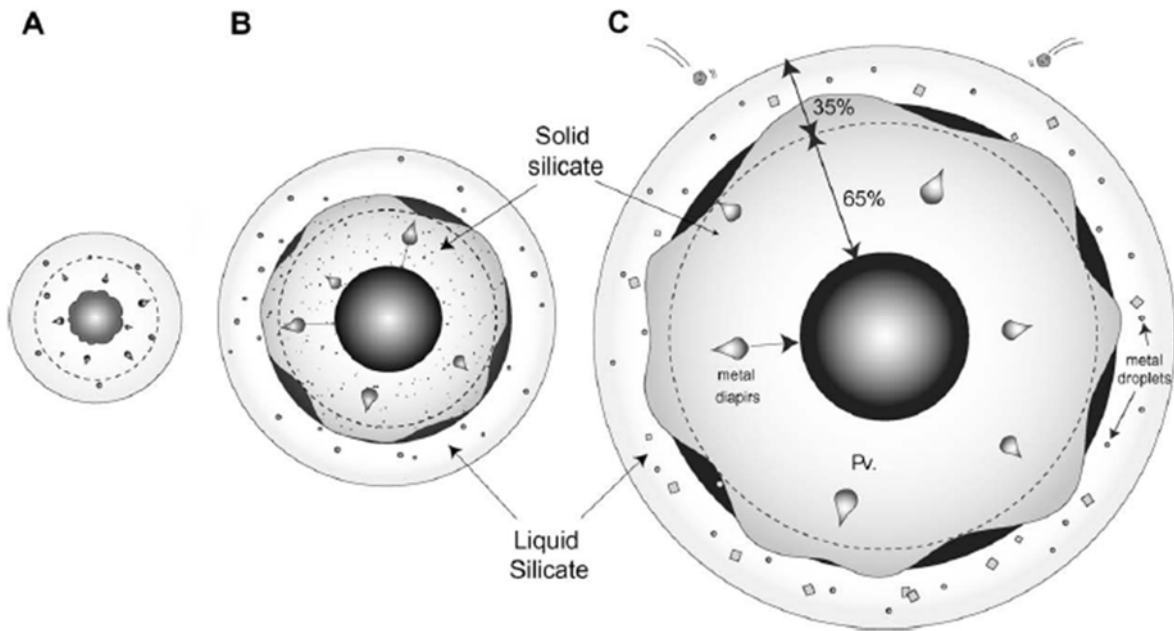


Figure 1-45 : Schéma illustrant le processus de ségrégation continue du noyau pendant l'accrétion, et dans un contexte d'océan magmatique de surface. Figure extraite de Wood et al. (2009).

Des modèles plus récents basés sur des calculs de diffusion proposaient qu'au-delà d'une certaine taille, les noyaux des impacteurs aient fusionné rapidement avec le noyau de la planète en évitant l'équilibre avec le silicate (Rubie et al., 2011). Cependant, de très récentes expériences analogues réalisées en laboratoire ont montré que même les noyaux des gros impacteurs se mélangeaient efficacement avec le magma. Ce modèle montre en effet que l'impact entraîne le métal de manière turbulente, le fractionnant en une multitude de fines gouttelettes et permet ainsi son équilibration chimique (Figure 1-46, Deguen et al., 2014).

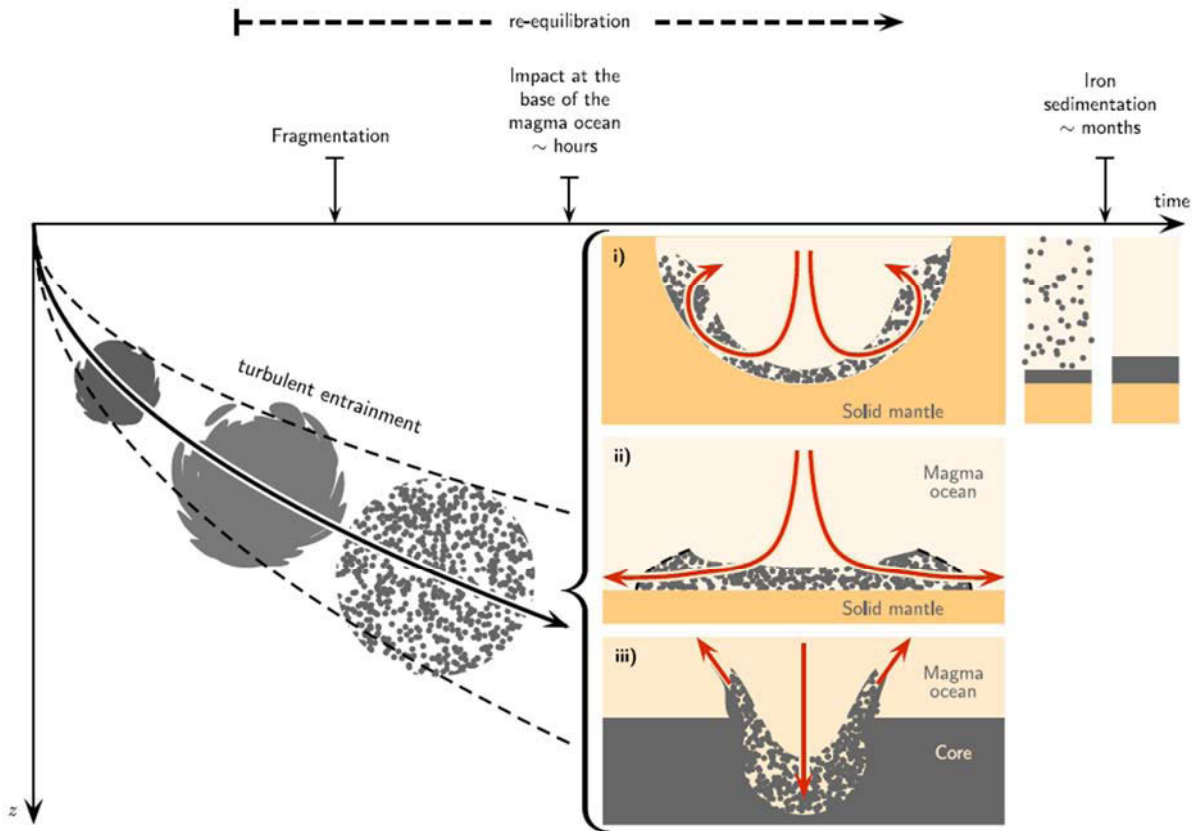


Figure 1-46 : Différents scénarios probables lors d'un impact d'un planétésimal sur l'embryon planétaire. Figure extraite de Deguen et al. (2014).

5.5. LA CRISTALLISATION DE L'OCEAN MAGMATIQUE

5.5.1. FRACTIONNEMENT DES ELEMENTS REFRACTAIRE LITHOPHILES : UN RESERVOIR CACHE ?

Les proportions des éléments constituant les roches du manteau et de la croûte (réfractaires lithophiles de la Terre silicatée) sont censées être identiques aux proportions des météorites chondritiques. En effet, une fois condensés, les éléments réfractaires ne sont pas affectés par les phénomènes de vaporisation, et les éléments lithophiles ne sont pas affectés par la formation des noyaux métalliques. Cependant plusieurs de ces éléments, tels que le Nd ou le Nb, sont appauvris dans la Terre silicatée. Cela implique que ces éléments aient été fractionnés des autres réfractaires lithophiles pendant l'histoire précoce de la Terre, au cours de la création d'un réservoir caché (jamais échantillonné) complémentaire au manteau primitif.

5.5.1.1. ANOMALIES EN ^{142}Nd

Les roches terrestres possèdent des excès en ^{142}Nd par rapport aux chondrites, comme le montre la Figure 1-50 (Boyett & Carlson, 2005 ; Rizo et al., 2012 ; Boyett & Gannoun, 2013),

ce qui signifie que leur sources possèdent un rapport élémentaire Sm/Nd supérieur à la valeur moyenne chondritique. Ces résultats suggèrent donc une différenciation précoce de la Terre silicatée, quelques dizaines de millions d'années maximum après sa formation. La Terre serait donc enrichie en Sm, ce qui implique l'existence d'un réservoir enrichi en Nd, qui n'a cependant jamais été échantillonné et reste donc hypothétique. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs réservoirs « cachés » ont été invoqués :

- l'enfouissement d'un liquide silicaté enrichi en éléments incompatibles dans les profondeurs de la Terre (Boyet & Carlson, 2005)
- la perte d'un niveau enrichi en incompatibles par érosion collisionnelle (Caro et al., 2008 ; Caro & Bourdon, 2010)
- l'incorporation de REE dans le noyau terrestre, dû à un comportement exotique de ces éléments dans les conditions de différenciation précoce de la Terre (Andreasen et al., 2008). Nous montrerons dans le Chapitre 5 (et voir la publication à ce sujet en Annexe) que cette hypothèse n'a pas été démontrée expérimentalement.

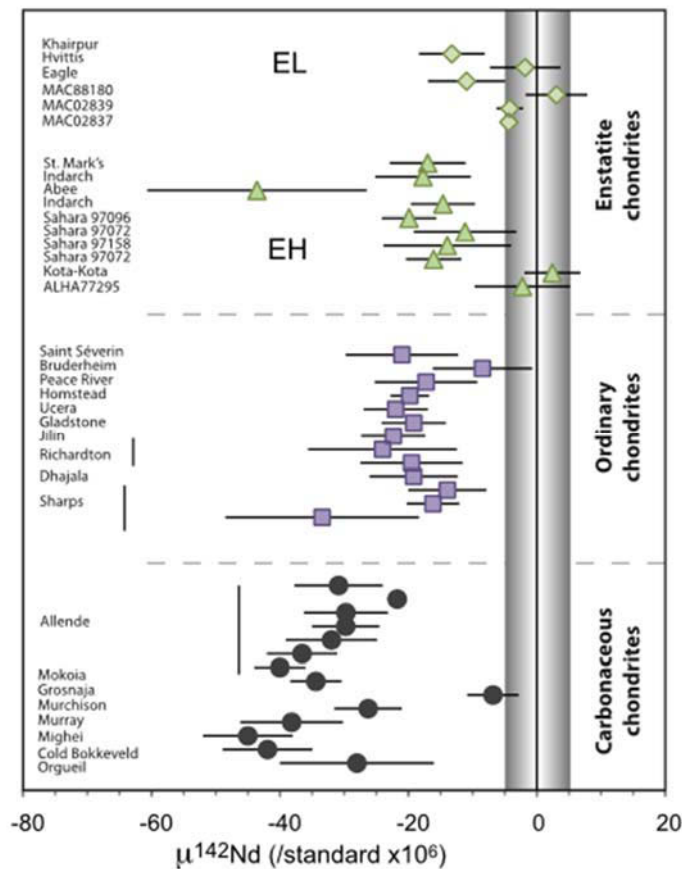


Figure 1-47 : Compositions isotopiques en ^{142}Nd des différentes familles de chondrites, comparées à la valeur terrestre (bande grise). Hormis quelques chondrites à enstatite, les chondrites sont systématiquement plus pauvres en ^{142}Nd que les échantillons terrestres. Figure extraite de Boyet & Gannoun (2013).

5.5.1.2. LE PARADOXE DU Nb

Nb et Ta sont tous deux classés parmi les éléments réfractaires et lithophiles, et possèdent la même structure électronique et rayon ionique. De plus, dans les systèmes géologiques ou magmatiques, le Nb et le Ta sont connus pour exister uniquement sous leur forme pentavalente : Nb^{5+} et Ta^{5+} . Ces caractéristiques bien spécifiques font que les deux éléments, dans leur configuration classique, se comportent de manière identique lors des processus magmatiques (fusion, cristallisation), et ont amené la communauté des Sciences de la Terre à appeler ces deux éléments les « jumeaux géochimiques ». Cependant le rapport Nb/Ta de la terre silicatée (manteau + croûte) est nettement inférieur à la valeur mesurée dans les chondrites, indiquant qu'un processus a fractionné le niobium par rapport au tantale lors de l'histoire primitive de la Terre (Figure 1-48 ; Münker et al., 2003). Cette problématique a longtemps été sujette à débat et est connue sous le nom du « paradoxe du niobium ».

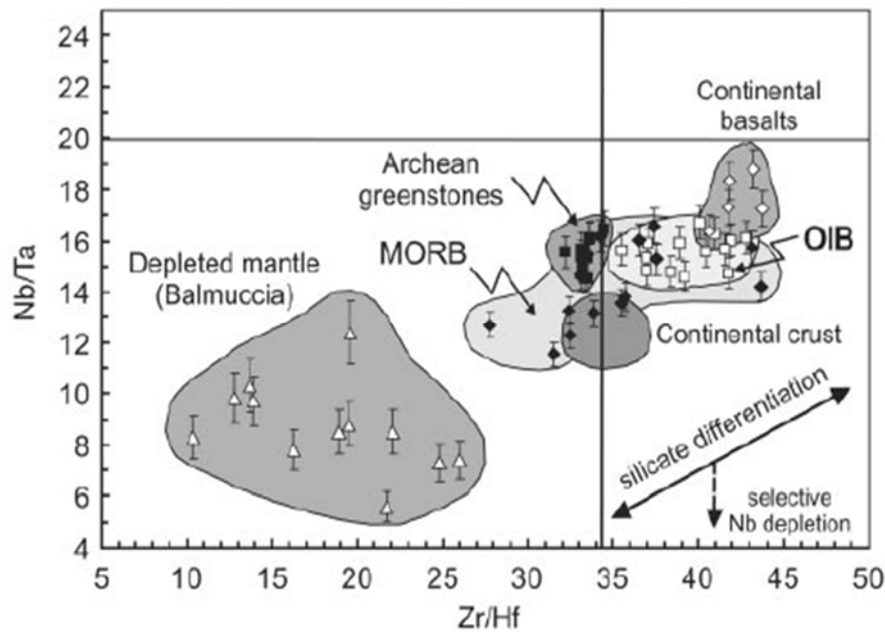


Figure 1-48 : Compilation des Nb/Ta et Zr/Hf des principaux réservoirs silicatés terrestres. Les lignes horizontale et verticale correspondent à la valeur chondritique moyenne. Après avoir corrigé l'étalement des données dû à la différenciation silicatée (cette méthode part de l'hypothèse que le rapport Zr/Hf de la Terre silicatée est chondritique et ramène les données différenciées sur l'axe chondritique), le Nb/Ta initial de la Terre silicatée est largement inférieur aux chondrites. Figure extraite de Münker et al. (2003).

De même que pour la problématique du ^{142}Nd , on invoque l'existence d'un réservoir caché enrichi en Nb dont la nature varie selon les études. Ainsi les auteurs ont proposé :

- La subduction de matériel éclogitique au cours de l'histoire de la Terre (Rudnick et al., 2000),

- L'enfouissement d'un magma résiduel dans les profondeurs de la Terre à la fin du stade d'océan magmatique (Nebel et al., 2010),
- La séquestration du Nb par le noyau à haute pression et dans des conditions rédox modérément réductrices (Wade & Wood, 2001).

Nous étudierons de manière approfondie cette problématique dans le Chapitre 5.

5.5.2. MODELES DE CRISTALLISATION

La présence de poches de magma dense à la base du manteau terrestre, révélée par la géophysique, ainsi que le fort refroidissement du noyau nécessaire au maintien de la géodynamo à travers l'histoire de la Terre suggèrent que la frontière noyau-manteau était plus chaude et plus fondue dans le passé. Labrosse et al. (2007) proposent un modèle dans lequel un océan magmatique profond subit une cristallisation fractionnée pendant l'histoire précoce de la Terre et produit ainsi un réservoir géochimique enfouis, contenant une grande quantité d'éléments incompatibles (Figure 1-49).

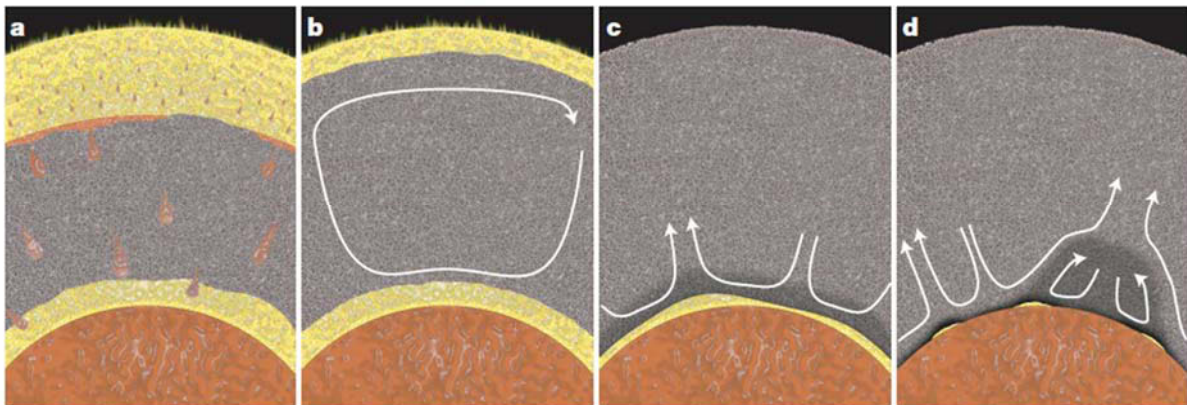


Figure 1-49 : Schéma illustrant la formation et l'évolution d'un océan magmatique basal dense. Le processus est enclenché par la ségrégation de diapirs de magma riche en fer à la base du manteau solide (a). Jaune = silicate fondu ; gris = silicate solide ; orange = métal fondu. Figure extraite de Labrosse et al. (2007).

Ce modèle expliquerait ainsi le déficit en éléments producteurs de chaleur, ainsi que la différence en $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre les chondrites et les roches terrestres. Ce scénario expliquerait aussi les signatures primitives en gaz rares (He et Ne) enregistrées par les laves de points chauds (Coltice et al., 2011). Cependant des études physiques et expérimentales contredisent fortement ce modèle : le maintien d'un océan magmatique basal requerrait des températures incompatibles avec les courbes de fusion du manteau (Andrault et al., 2011 ; Elkins-Tanton,

2012), et la flottabilité des liquides produits aux pressions de la limite manteau-noyau conduiraient à l'extraction de ces matériaux en surface (Andrault et al., 2012).

5.6. LA TERRE D'AUJOURD'HUI

5.6.1. STRUCTURE ET MINÉRALOGIE DE LA TERRE

L'étude de la propagation des ondes sismiques à travers les différentes enveloppes de la Terre, couplée aux équations d'état expérimentales, aux contraintes thermodynamiques et aux contraintes géochimiques, nous procure une bonne connaissance de la structure interne de la Terre. Kellogg et al. (1999) réconcilient la plupart de ces aspects en proposant le modèle présenté dans la Figure 1-50.

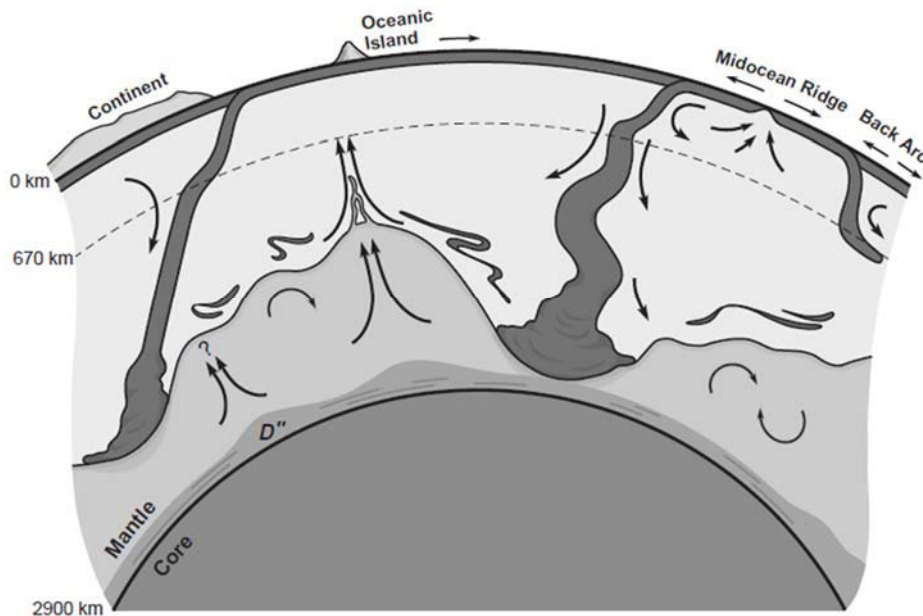


Figure 1-50 : Modèle proposant une structure dynamique du manteau terrestre réconciliant les observations géophysiques et géochimiques. Le manteau est composé d'une couche dense de manteau primitif, dont l'épaisseur variable résulte des effets de la convection mantellique et du plongement des plaques lithosphériques et dont la limite en déséquilibre avec le noyau produit une couche D''. Figure extraite de Kellogg (1999).

Le noyau, qui constitue un tiers de la masse de la Terre, est composé d'un alliage riche en fer (79 %) et nickel (5%), et contenant environ 15 % d'éléments légers (Si, O, S principalement, Allègre et al., 1995) dont les proportions exactes sont toujours soumises à débat. La Terre silicatée est principalement composée d'oxygène (44,8 %), magnésium (22,8 %), Si (21,5 %), Fe (5,8 %), Ca (2,3 %) et Al (2,2 %). Ces éléments, soumis aux conditions de pression et de température de l'intérieur de la Terre, se répartissent en quelques minéraux majeurs, de composition olivine, pyroxènes, et grenat, comme illustré dans la Figure 1-51. La

pérovskite-silicatée, très récemment baptisée « bridgmanite » (Wendel, 2014), est le minéral le plus abondant de la Terre et est représenté par deux espèces dominantes : la bridgmanite magnésienne de composition $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, et la bridgmanite calcique CaSiO_3 .

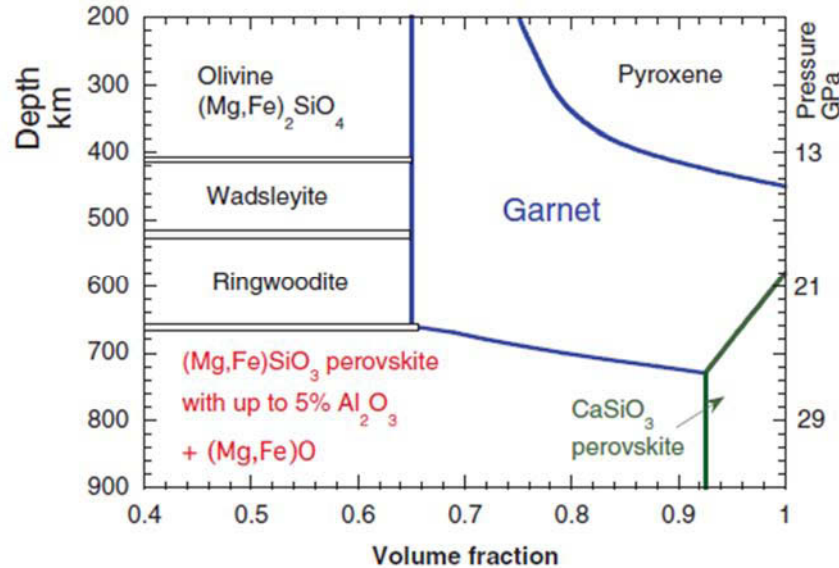


Figure 6-1 : Proportion des minéraux dans une péridotite fertile (pyrolite) en fonction de la profondeur du manteau. La proportion de grenat augmente de 200 à 450 km à cause de la dissolution progressive du pyroxène dans le minéral. Le grenat se rapproche simultanément du pôle majorite. Perovskite = bridgmanite. Figure extraite de Wood et al. (2013).

L'abondance de la bridgmanite et sa relation avec la cristallisation de l'océan magmatique implique qu'elle ait un contrôle majeur dans la répartition des éléments traces à l'intérieur de la Terre (Corgne et al., 2005). Cependant, les coefficients de partage bridgmanite – liquide silicaté prédisent un fort fractionnement des éléments réfractaires lithophiles entre liquide et résidu. Cela est incompatible avec le fait que le manteau supérieur primitif possède des proportions chondritiques en ces éléments. Cet argument a alors été utilisé contre le concept d'océan magmatique global ou pour appuyer l'hypothèse de l'homogénéisation globale du manteau par convection.

L'obtention de coefficients de partage bridgmanite – liquide silicaté est un vrai défi technique. Les conditions pression – température nécessaires à un tel équilibre ne sont atteintes qu'en limite de presse multi-enclumes. La cellule à enclumes de diamant permet quant-à elle d'atteindre des conditions bien plus extrêmes, mais la taille des échantillons ainsi que les moyens de chauffe ne sont pour l'instant pas adaptés à l'étude du comportement d'éléments traces entre différentes phases à l'équilibre. Plusieurs auteurs ont cependant obtenu des données

de partage en conditions composition / pression / températures variables (Corgne et al., 2005 ; Corgne & Wood, 2005) et en ont tiré les conclusions suivantes :

- A l'exception de Sc, Zr et Hf, la majorité des éléments traces sont incompatibles dans la Mg-Bridgmanite et le partage Mg-bridgmanite – liquide silicaté augmente avec le contenu en Al de la bridgmanite.
- Au contraire, les terres rares et les HFSE sont compatibles avec la Ca-bridgmanite, et seule la composition du liquide silicaté affecte de manière significative ce partage (contrairement à la température et la pression).
- La cristallisation d'une mixture de Ca et Mg-bridgmanite peut avoir conduit à la formation d'un réservoir enrichi en U et Th (et d'autres éléments normalement plutôt incompatibles), sans perturber les proportions chondritiques des éléments réfractaires lithophiles dans le manteau supérieur primitif.

Nous étudierons pour la première fois dans le Chapitre 7 l'impact de la fO_2 sur le partage des traces dans les phases de haute pression et l'influence de ce phénomène sur la structuration géochimique du manteau.

5.6.2. L'ETAT REDOX DU MANTEAU TERRESTRE

Nous avons vu à travers de nombreuses approches que la Terre s'est formée dans un environnement relativement réduit, même si la quantification des conditions rédox ne fait pas consensus. Or l'état rédox du manteau actuel semble très différent de celui de la Terre primitive. L'étude de roches mantelliques montre que la fO_2 correspondante au manteau supérieur est relativement élevée, tandis que l'abondance en fer oxydé (Fe^{3+}) est faible (Figure 1-52). A l'inverse, le manteau inférieur serait beaucoup plus réduit, mais contiendrait une forte proportion de Fe_2O_3 dans ses silicates. Cette relation contraire entre fO_2 du manteau et abondance en Fe^{3+} du silicate est appelée « paradoxe du rédox mantellique » (McCammon, 2005) et s'explique par le fait que la fO_2 soit définie par les assemblages minéralogiques tandis que l'abondance du Fe^{3+} est contrôlée par l'affinité de cet élément pour l'olivine dans le manteau supérieur et la bridgmanite dans le manteau inférieur.

Le manteau dans son ensemble est néanmoins plus oxydé qu'un manteau primitif virtuel à l'équilibre avec le noyau, ce qui implique que la Terre silicatée ait subi un ou plusieurs processus ayant modifié son état rédox. Ainsi, plusieurs mécanismes sont invoqués pour expliquer l'évolution de la fO_2 au cours de l'histoire précoce de notre planète :

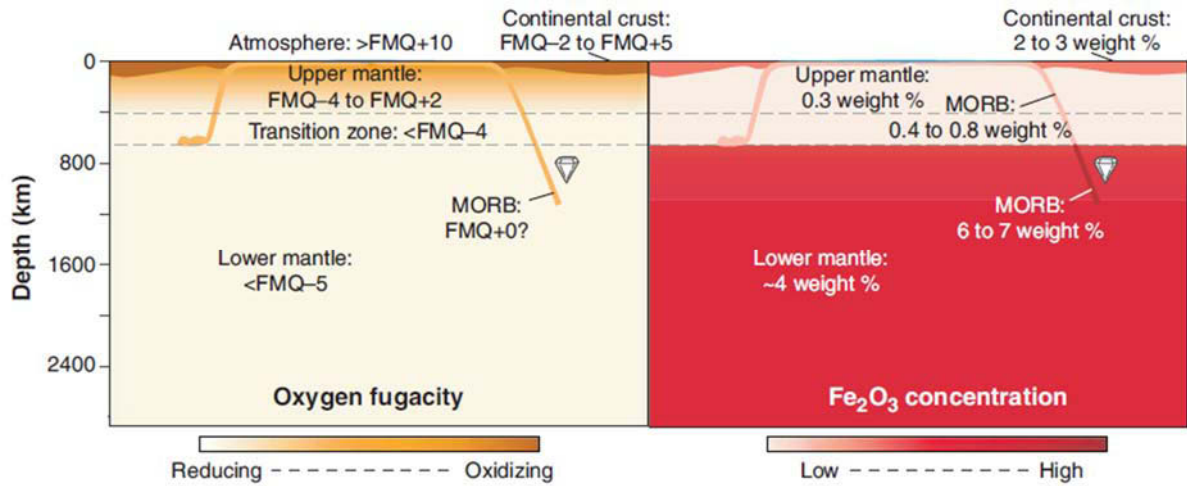


Figure 1-52 : Etat d'oxydation du manteau terrestre (à gauche) et abondance du Fe^{3+} correspondant (à droite), nourrissant une relation paradoxale. La $f\text{O}_2$ est définie par les assemblages minéralogiques et l'abondance du Fe^{3+} est contrôlée par l'affinité de cet élément pour l'olivine dans le manteau supérieur et la bridgmanite dans le manteau inférieur. Figure extraite de McCammon (2005).

- La capacité de la Mg-bridgmanite à enrichir le manteau inférieur en Fe^{3+} (phénomène d'auto-oxydation). Frost et al. (2004) et Wood et al. (2006) démontrent expérimentalement que la bridgmanite est riche en Fe^{3+} , indépendamment de la $f\text{O}_2$ et de la présence de Fe métal, et a un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ supérieur à 0.6, ce qui est 10 fois plus élevé que le manteau supérieur. Le Fe^{2+} initial est dismuté pour produire du Fe^{3+} et du Fe^0 (Figure 1-53). Le manteau inférieur contiendrait alors 1% d'alliage métallique et ce métal aurait influencé le budget d'éléments sidérophiles. Zhang et al. (2014) confirment expérimentalement l'existence de ce phénomène à très haute pression, à conditions de partir d'une bridgmanite riche en FeO (10 %). Nos résultats préliminaires à ce sujet (Chapitre 7) montrent que la $f\text{O}_2$ a une influence sur la composition de la bridgmanite et cela suggère qu'une bridgmanite aussi riche en fer n'a pas pu se former à partir de matériel réduit.
- L'augmentation de la teneur en FeO, et donc de l'oxydation du manteau par la solubilisation de silicium dans le noyau via la réaction $2 \text{Fe}_{(\text{métal})} + \text{SiO}_{2(\text{silicate})} = 2 \text{FeO}_{(\text{silicate})} + \text{Si}_{(\text{métal})}$ (Javoy et al., 2010). Cependant ce mécanisme ne serait pas assez efficace pour engendrer un taux de FeO de 8 % dans le manteau (taux de FeO du manteau actuel).
- La dissolution de FeO du manteau vers le noyau à haute pression et haute température réduisant un matériel de départ oxydé (Rubie et al., 2004). Cette théorie expliquerait la différence entre les teneurs en FeO du manteau terrestre et martien (respectivement 8 et

18 %) par la réduction progressive d'un même matériel chondritique oxydé, et de manière plus importante dans le cas de la Terre, sa température plus élevée permettant une plus grande solubilisation de l'oxygène dans le noyau.

- La modification de l'expansion thermique de l'équilibre rédox consécutive à l'augmentation de la pression au cours de l'accrétion terrestre, induisant une réduction progressive du manteau au cours de l'accrétion (Righter & Ghiorso, 2012).

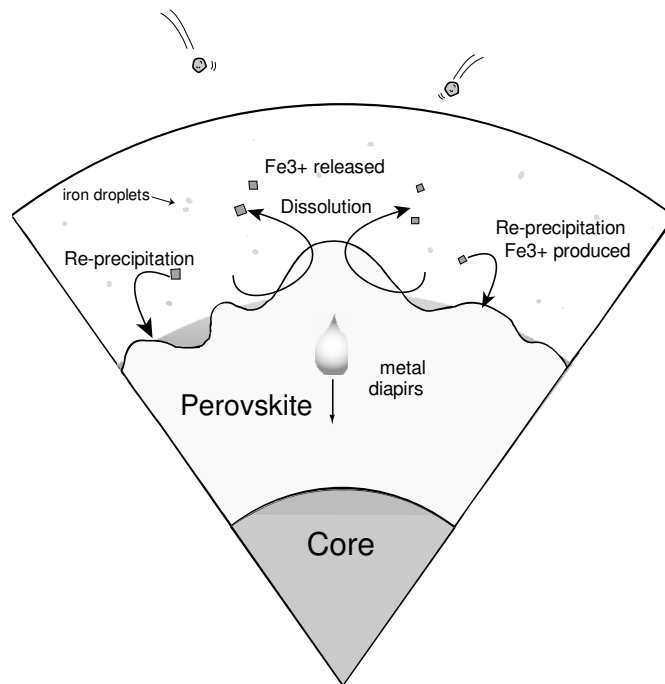


Figure 1-53 : Schéma illustrant le mécanisme d'auto-oxydation du manteau. La Mg-bridgmanite peut dismuter le Fe^{2+} en Fe^{3+} et Fe^0 . Le fer métallique est alors extrait vers le noyau et l'état d'oxydation du manteau augmente. Figure extraite de Wood et al. (2006).

CHAPITRE 2 : APPROCHE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE

Cette thèse est avant tout un travail expérimental. Ainsi nous avons souhaité dans ce manuscrit consacrer un chapitre à la description des techniques expérimentales et analytiques mises en œuvre au cours de ces trois années. Nous présentons aussi une liste exhaustive des expériences réalisées, ainsi que quelques images d'échantillons obtenus. Ce chapitre a vocation à servir de référence concernant la méthodologie employée pour traiter les questions thématiques abordées dans les chapitres suivants.

1. CHOIX ET PREPARATION DE LA POUDRE DE DEPART

Nous avons choisi de travailler sur la chondrite à enstatites Hvittis (EL6) en tant que matériel de départ (la composition en éléments majeurs est donnée dans le Tableau 2-1). Ce choix a été motivé par deux aspects : a) travailler dans un système chondritique afin de pouvoir réfléchir à des problématiques d'accrétion et de différenciation planétaire précoce, b) utiliser un système réduit « naturellement » et en partie équilibré. En effet, lors d'une étude préalable (travail de Master 2), les expériences réalisées à partir de poudres d'oxydes et de métal d'un côté, ou de la chondrite Sahara (EH3) de l'autre, se sont soldées par des échecs. En début de chauffe, le métal ainsi que la capsule en graphite s'oxydaient, faisant entrer de l'oxygène dans l'échantillon et produisant des oxydes et des carbonates, le problème pour Sahara étant que cette météorite est complexe et hautement déséquilibrée.

Afin que les éléments traces dans les différentes phases de nos échantillons aient des concentrations détectables à l'ICPS-MS, nous avons dopé notre poudre de Hvittis à environ 200 ppm en utilisant des solutions d'oxydes. Les éléments concernés sont les REE, Sc, Y, les HFSE, U et Th. La poudre de départ des expériences haute pression (26 GPa) ont la même composition mais sont également dopées en W. Les échantillons synthétisés dans le but de réaliser des mesures XANES ont été dopés à 3200 ppm en Nb et Ta, dans le but d'augmenter les concentrations dans le métal (voir Chapitre 5).

Nous avons choisi de maîtriser la fugacité d'oxygène en contrôlant la composition chimique de l'échantillon (voir Chapitre 3). Ainsi nous avons ajouté à notre poudre dopée différents quantités de métal, modifiant ainsi la proportion d'oxygène intrinsèque de

l'échantillon. Les informations relatives à la poudre de départ sont reportées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-1 : Composition en éléments majeurs de Hvittis (Rubin, 1983).

Elément	wt%
SiO ₂	42.1
MgO	25.5
Al ₂ O ₃	1.27
CaO	0.89
Na ₂ O	0.47
K ₂ O	0.04
Fe	25.9
Ni	1.67
Co	0.13
S	2.06
Cr	0.21
Mn	0.12
Ti	0.02
P	0.11
C	0.4
N	0.03
Total	100.92

Tableau 2-2 : Synthèse des expériences réalisées au cours de la thèse et conditions expérimentales associées. Les numéros d'expériences précédés de # correspondent aux expériences réalisées sur la presse 1500 T, tandis que toutes les autres ont été réalisées sur la presse 1000 T. Dopage A = 200 ppm REE + HFSE + Sc, Y, U, Th ; Dopage B = Dopage A + 200 ppm W ; Dopage C = Dopage A + 3000 ppm Nb, Ta. TC : thermocouple. Les températures annotées avec un astérisque ont été déterminées à partir d'une calibration Puissance du four VS température. Les lignes grisées correspondent aux expériences qui ont été publiées ou seront publiées prochainement. Les autres expériences n'ont pas été exploitées soit à cause d'un échec lors de l'expérimentation (voir partie 5), soit parce qu'elles n'ont pas atteint l'équilibre thermodynamique.

Chapitre 2 : Approche Expérimentale et Analytique

N°	Poudre+métal	Dopage	Assemblage	Capsule	Pression (GPa)	Température (K)	Durée
1082	Hvittis+10%Si	A	18M	C	5	2023	10h
1083	Hvittis+10%Si	A	18M	C	5	1883	8h
1086	Hvittis+10%Si	A	14M	C	12	1923	5h
1087	Hvittis+10%Si	A	18M	C	5	Four lache à 520W	-
1092	Hvittis+10%Si	A	18M	C	5	Four lache à 250W	-
1093	Hvittis+10%Si	A	18M	C	5	1953	4h
1096	Hvittis+10%Si	A	18M Graphite	C	5	1728	qq minutes
1097	Hvittis+10%Si	A	18M Graphite	C	5 puis chute	Problème four	-
1099	Hvittis+10%Si	A	18M Graphite	C	4,4 puis chute	1623	2h
1133	Hvittis+10%Si	A	18M	C	5	1963	3h30
1135	Hvttis+5%Si	A	18M	C	5	1923	2h30
1136	Hvttis+5%Si	A	18M	C	5	1913	2h
1137	Hvttis	A	18M	C	5	1973	3h
1140	Hvittis+30%Si	A	18M	C	5	1973	3h
1141	Hvittis+30%Si	A	18M	C	5	1873	3h
1143	Hvittis+30%Si	A	18M	C	5	1873	3h
1162	Hvittis+30%Si	A	18M	C	5	1923	2h30
1163	Hvittis+50%Si+5%FeS	A	18M	C	5	Problème four	-
1164	Hvittis+50%Si+5%FeS	A	18M	C	5	1973	15min
1165	Hvittis+50%Si+5%FeS	A	14M	C	5	1873	1h
1167	Hvittis+50%Si+5%FeS	A	14M	C	5	TC à fondu	5min
1169	Hvittis+25%Si+2%FeS	A	14M	C	5	Four lache en chauffe	-
1172	Hvittis+30%Si	A	14M	C	5	Four lache en chauffe	-
1173	Hvittis+30%Si	A	14M	C	5	Four lache en chauffe	-
1178	Hvittis+50%Si+5%FeS	A	14M sans TC	C	5	1853*	2h
1183	Hvittis	A	14M sans TC	C	5	1993*	2h15
1184	Hvittis+30%Si	A	14M sans TC	C	5	1913*	2h
1187	Hvittis+50%Si+5%FeS	A	14M sans TC	MgO	5	1858*	2h
1188	Hvittis+15%Si	A	14M sans TC	MgO	5	1963*	2h
1197	Basalte+Fe+FeS	A	14M sans TC	C	5	1973*	20min
1198	Basalte+Fe+FeS	A	14M sans TC	C	5	2073*	3h
1202	Basalte+FeSi+FeS	A	14M sans TC	C	5	2073*	3h
1207	Hvittis+2%Si	A	14M sans TC	C	5	2073*	3h
124	Hvittis	A	10/4 sans TC	C	26	-	3h
1209	Hvittis+5%Si	A	14M sans TC	C	5	four cassé	-
1210	Hvittis+5%Si	A	14M sans TC	C	5	Four lache en chauffe	3h
128	Calibration	-	ZnS 10/4	C	15.6	-	-
1211	Basalte+FeSi+FeS	A	14M sans TC	C	5	2123*	2h
131	Calibration	-	GaP 10/4	C	23	-	-
1212	Hvittis+5%Si	A	14M sans TC	C	5	2123*	3h
#143	Hvittis	B	10/4 HT sans TC	C	26	2400*	45min
#176	Hvittis	B	10/4 HT sans TC	C	26	2444*	40 min
#177	Hvittis+10%Si	B	10/4 HT sans TC	C	26	2050*	35 min
#178	Hvittis+5%Si	B	10/4 HT sans TC	C	26	2075*	30 min
#180	Hvittis+5%Si	B	10/4 HT sans TC	C	26	2292*	10 min
#195	Hvittis+10%Si	B	10/4 HT sans TC	C	26	2345*	20 min
#197	Hvittis	B	10/4 HT sans TC	C	26	2357*	30 min
#198	Hvittis+5%Si	B	10/4 HT sans TC	C	26	2360*	30 min
#204	Hvittis+50%Si+5%FeS	A	18M sans TC	C	5	2023*	2h30
#205	Hvittis+10%Si	B	10/4 HT sans TC	C	26	2349*	35 min
1243	Hvittis + 42%Si	C	14 M sans TC	C	5	1973*	2h
1245	Hvittis + 42%Si	C	14 M sans TC	C	5	1973*	2h
#213	Hvittis	B	18M sans TC	C	Blow out	-	-
#216	Hvittis + 42%Si	C	14M sans TC	C	5	2073	2h
#218	Hvittis+5%Si	B	10/4 HT sans TC	C	26	Four cassé à HT	-
1247	Hvittis + 42%Si	C	14 M sans TC	C	5	1973*	2h
#228	Hvittis+5%Si	B	10/4 HT sans TC	C	26	Four cassé à HT	-
1261	Hvittis+42%Si+5%Nb	C	14M sans TC	C	5	2023*	2h
1262	Hvittis+42%Si+5%Ta	C	14M sans TC	C	5	2023*	2h
1263	Hvittis+42%Si+5%Nb	C	14M sans TC	C	5	2033*	2h

2. EXPERIENCES EN PRESSE MULTI-ENCLUME

Toutes les expériences de cette thèse ont été réalisées en presse multi-enclumes. Les expériences à 5 GPa ont été conduites sur la presse 1000 tonnes du LMV, tandis que les expériences à 26 GPa ont été conduites sur la presse 1500 tonnes du LMV.

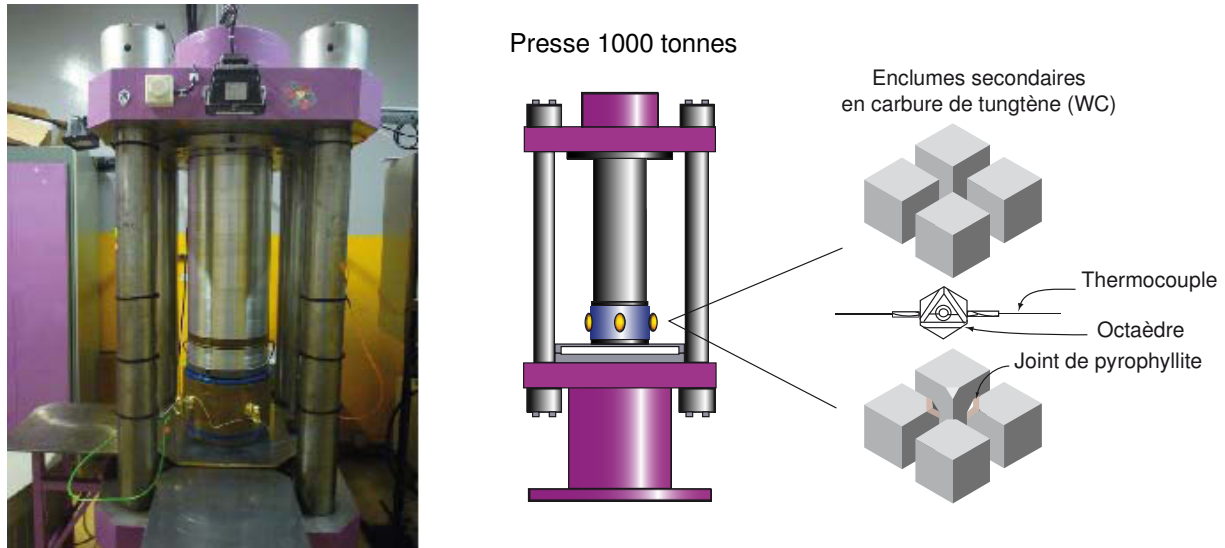


Figure 2-1 : Presse 1000 tonnes du Laboratoire Magmas et Volcans. Schéma © P.Boivin (1998).

2.1. CHOIX DES MATERIAUX

Toutes les poudres de départ (excepté deux expériences tests) ont été chargées dans des capsules cylindriques en graphite. Nous avons choisi ce matériau afin d'éviter au maximum les réactions et les diffusions entre la poudre et la capsule. En conditions réductrices, le graphite est inerte. Par rapport à d'autres matériaux, le risque est moindre de modifier la composition de l'échantillon ou fondre la capsule à haute température (problèmes rencontrés avec des capsules en Al_2O_3 et MgO). Cependant l'échantillon est alors saturé en graphite. Nos alliages métalliques contiennent donc une proportion non négligeable de C dissous, pouvant monter jusqu'à plusieurs %. Nous prenons donc en compte la quantité de graphite dans l'alliage pour réaliser les calculs thermodynamiques (voir Chapitre 3).

Le thermocouple des expériences conduites à 5 GPa est composé de deux brins d'alliage W-Re, l'un contenant 5 % de W et l'autre 26 %.

2.2. L'ASSEMBLAGE OCTAEDRIQUE

La capsule contenant l'échantillon ainsi que le thermocouple sont insérés dans un assemblage de pièces qui permettent la mise en pression et la chauffe de l'échantillon dans la presse multi-enclumes. Lors de cette étude, nous avons utilisé trois types d'assemblages : des assemblages 18/11 et 14/11 pour les expériences à 5 GPa et un assemblage 10/4 pour les expériences à 26 GPa (le premier nombre correspond à la longueur de l'arête de l'octaèdre, tandis que le deuxième correspond à la longueur de la troncature de l'enclume en carbure de tungstène correspondante). Les assemblages 18/11 et 10/4 sont présentés en détail dans les Figure 2-2. Les céramiques constituant l'assemblage sont passées au préalable pendant deux heures à 1000°C afin d'être déshydratées. L'assemblage est fabriqué de la manière suivante :

- 1) La capsule est placée au centre d'un cylindre de MgO isolant.
- 2) L'ensemble est imbriqué dans un four en LaCrO_3 dont on recouvre les deux extrémités par des électrodes en molybdène ou rhénium suivant l'assemblage.
- 3) Le four est emboîté à son tour dans un tube de zircone (ZrO_2) qui sert d'isolant thermique.
- 4) Dans le cas des assemblages 18/11 et 14/11 le thermocouple est glissé dans un trou creusé dans un des cylindre de MgO et une électrode afin d'assurer le suivi de la température en cours d'expérience. Il est séparé de la capsule par une fine rondelle de MgO.

Dans le cas de l'assemblage 10/4, des pistons en alumine (Al_2O_3) sont glissés au-dessus et au-dessous de la capsule afin d'assurer une compression plus efficace sur l'échantillon.

- 5) Le cylindre de zircone est ensuite inséré dans un octaèdre de magnésie (MgO dopé à 5% de Cr_2O_3). Dans le cas d'expérience avec thermocouple, ce dernier passe à travers l'octaèdre, enroulé dans 2 ressorts de cuivre. Ces ressorts accommodent la déformation lors de la montée en pression et permettent ainsi au thermocouple de rester intact.

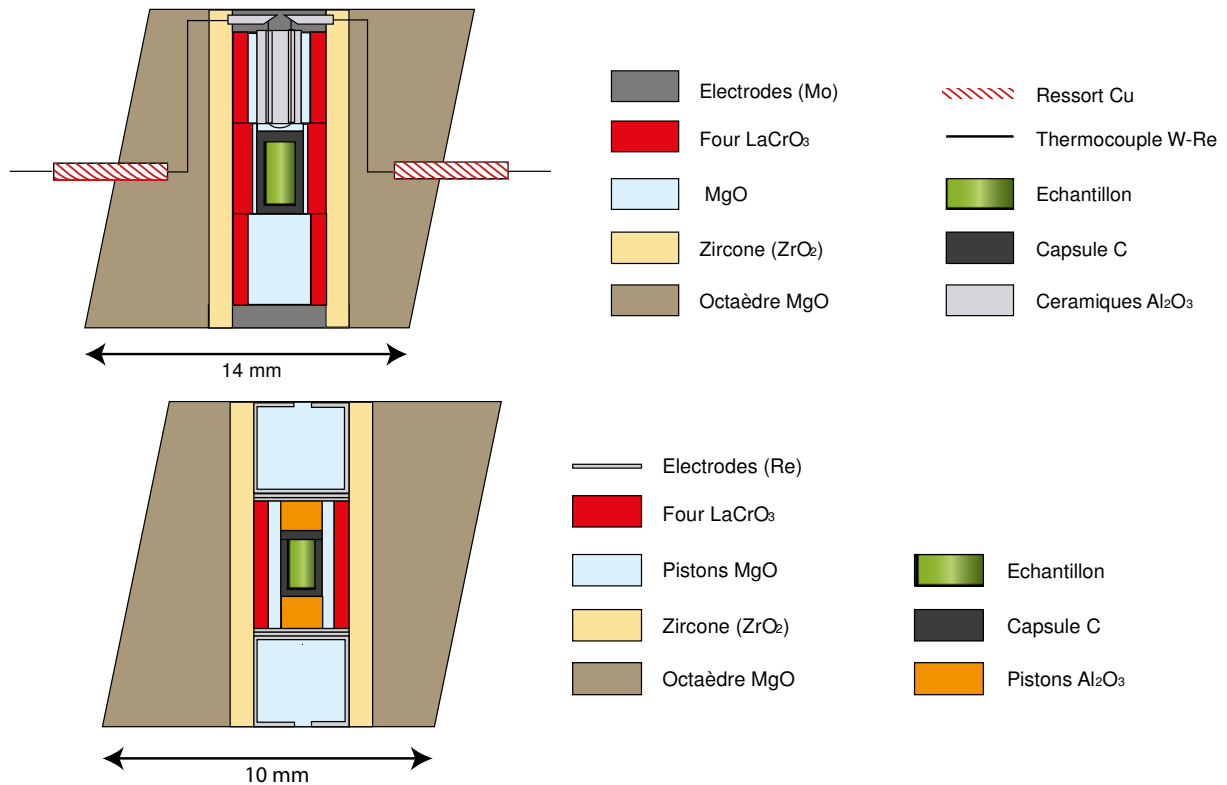


Figure 2-2 : Schéma des assemblages 14/8 (haut) et 10/4 (bas) utilisés dans cette étude.

2.3. LA PRESSE MULTI ENCLUMES

2.3.1. MONTAGE DE L'OCTAEDRE DANS LA PRESSE

L'assemblage octaédrique est imbriqué au centre d'enclumes secondaires cubiques tronquées, en carbure de tungstène. La pression étant la force appliquée rapportée à la surface sur laquelle elle s'applique, en exerçant la même force, des cubes avec des troncatures plus petites permettent d'aller à des pressions plus importantes. Sur ces enclumes sont collés des joints de pyrophyllite qui épousent parfaitement la forme de l'octaèdre, lui aussi adapté à la taille des troncatures ; les joints sont bloqués grâce à des cartons collés sur les faces internes des 4 cubes concernés. Les autres faces internes des cubes sont recouvertes de scotch isolant électrique (Figure 2-3).

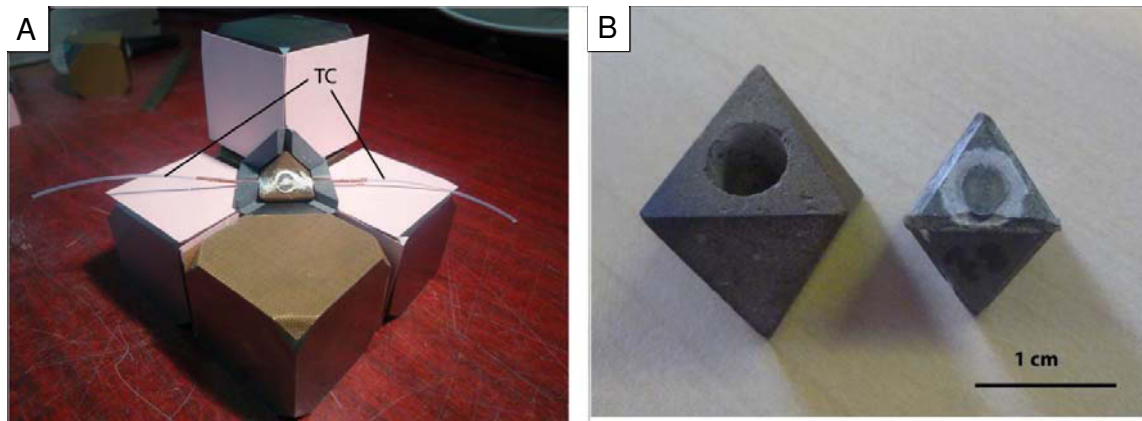


Figure 2-3 : A- Octaèdre en cours d'assemblage au milieu des 8 enclumes secondaires ; TC=thermocouple. B- Octaèdre 18M avant et après passage dans la presse.

Le four se trouve alors coincé entre 2 faces métalliques, ce qui va permettre le passage du courant électrique et ainsi de chauffer l'échantillon. Ainsi l'octaèdre est totalement bloqué au centre des 8 enclumes. Les enclumes sont toutes séparées par un espace qui, en se réduisant, permettra la montée en pression. Le thermocouple ressort de cet assemblage à travers des gaines isolantes. Lors de la pressurisation les joints sont déformés tandis que les cubes se rapprochent. Les deux fils du thermocouple sont reliés à l'armoire de commande. L'ensemble des cubes est maintenu par 6 plaques en époxy collées sur chacune des faces. Cet assemblage est placé au centre de 6 enclumes primaires en acier dans la presse. Les plaques d'époxy isolent l'assemblage et limitent les frottements entre enclumes primaires et secondaires. Des électrodes de cuivres sont placées sur chacune des faces en contact avec le four, afin d'assurer le contact électrique entre les enclumes primaires et secondaires à travers l'époxy.

2.3.2. DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE

La presse est reliée à un système informatique composée d'un ordinateur RT (real time) qui contrôle directement la presse et d'un ordinateur HOST qui possède les interfaces de gestion pour les utilisateurs. Ces interfaces permettent à la fois de donner des consignes à la machine mais aussi de suivre ses variables en temps réel.

Une fois l'assemblage monté dans la presse on peut démarrer successivement les programmes qui vont permettre la mise en pression puis le chauffage de l'échantillon. Les programmes de compression ou décompression sont contrôlés par un système de vannes.

2.3.2.1. MISE EN PRESSION

On démarre d'abord par un programme de pressurisation. La pression augmente progressivement jusqu'à atteindre la pression consigne souhaitée. Cette pression est ensuite maintenue en palier. En fin d'expérience (quand l'échantillon a chauffé le temps voulu et a été trempé), la presse est progressivement décomprimée afin de permettre la récupération de l'échantillon. Toutes ces étapes peuvent être programmées (pour chaque pression on ordonne une durée de l'étape).

2.3.2.2. CHAUFFE

Sur le palier à la pression souhaitée, on chauffe l'échantillon. Un courant est généré dans le circuit composé des enclumes et du four de l'assemblage octaédrique. Le four, conducteur, chauffe par effet Joule. Le suivi de la température est normalement assuré par le thermocouple. Il est cependant fréquent qu'il rompe lors de la mise en pression. On peut alors estimer la température avec la corrélation entre puissance électrique et température de l'assemblage connue grâce à d'autres expériences réalisées dans des conditions très similaires (même taille d'assemblage, mêmes matériaux, même gamme de température/pression).

La chauffe est progressive et résulte de l'augmentation manuelle de la puissance électrique. Lorsque la température souhaitée est atteinte, on laisse le système s'équilibrer le temps nécessaire, puis on le trempe en éteignant le générateur. Un système de refroidissement par circulation d'eau permet d'éviter l'échauffement de la paroi interne du système d'enclumes. Lors de certaines expériences, nous avons dans un premier temps surchauffé l'échantillon avant de le faire lentement refroidir à la température d'équilibre souhaité. Ce processus permet de passer par un état entièrement fondu qui favorise l'équilibre chimique, et le refroidissement permet la croissance de cristaux automorphes. Ce système est ensuite laissé un certain temps à la température d'équilibre souhaité.

3. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'ANALYSE

Une fois sorti de la presse, l'octaèdre est tronqué et inséré dans une résine. On l'abrase ensuite jusqu'à l'affleurement de l'échantillon puis on le polit de plus en plus finement jusqu'à l'obtention d'une surface lisse. Les étapes grossières sont réalisées manuellement et les finitions sont réalisées sur une polisseuse enduite de poudre de diamant de 6 μm , 3 μm et enfin 1/4 μm . Etant donné la composition délicate et réactive de nos échantillons (les composés réduits et notamment les sulfures), nous utilisons des suspensions diamantées ainsi que des lubrifiants en suspensions alcooliques et non pas en suspensions aqueuses.

Les plots de résine contenant les échantillons sont ensuite métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone pour les rendre conducteurs. Ils sont ainsi prêts à être analysés au microscope électronique à balayage, à la microsonde électronique et à l'ICP-MS. Pour ce dernier appareil, on retire la couche de métallisation.

4. IMAGERIE ET ANALYSE DES ECHANTILLONS EXPERIMENTAUX

4.1. IMAGERIE ET IDENTIFICATION DES PHASES AU MICROSCOPE

ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie ou d'analyse qualitative à semi-quantitative qui consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Les électrons secondaires ou rétrodiffusés sont analysés par différents détecteurs. La synchronisation entre le balayage du faisceau sur l'échantillon et celui sur un écran permet de reconstituer l'image de l'échantillon.

Les images que nous présentons ici ont été réalisées par analyse des électrons rétrodiffusés, qui repose sur le principe simple que plus un élément est lourd, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés émis est grand. Le contraste d'image obtenu sera donc défini par la composition de l'échantillon : plus les éléments de la matrice seront lourds, plus l'image sera claire. Cette technique repose sur la diffusion quasi élastique des électrons émis, qui rebondissent quasiment sans perdre d'énergie. Le faisceau d'électrons pénétrant dans l'échantillon crée une poire d'interaction qui dépend du diamètre du faisceau d'électrons, de la tension d'accélération, de la densité, et de la composition chimique de l'échantillon. Ce volume de diffusion définit la résolution de l'image, autour du micromètre.

Le MEB du LMV est un Jeol JSM-5910 LV équipé d'un système de micro-analyse PGT Spirit, un spectromètre à sélection qui permet d'identifier les différents éléments dans les phases distinguées sur les images par contraste. Le MEB nous a servi à réaliser des images en électrons rétrodiffusés, ainsi que des cartographies chimiques élémentaires, nous permettant d'identifier et localiser les différentes phases de nos échantillons.

4.2. ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS A LA MICROSONDE

ELECTRONIQUE

C'est grâce à cette technique que nous avons réalisé toutes les analyses en éléments majeurs. Il s'agit d'une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à bombarder l'échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation (Figure 2-4).

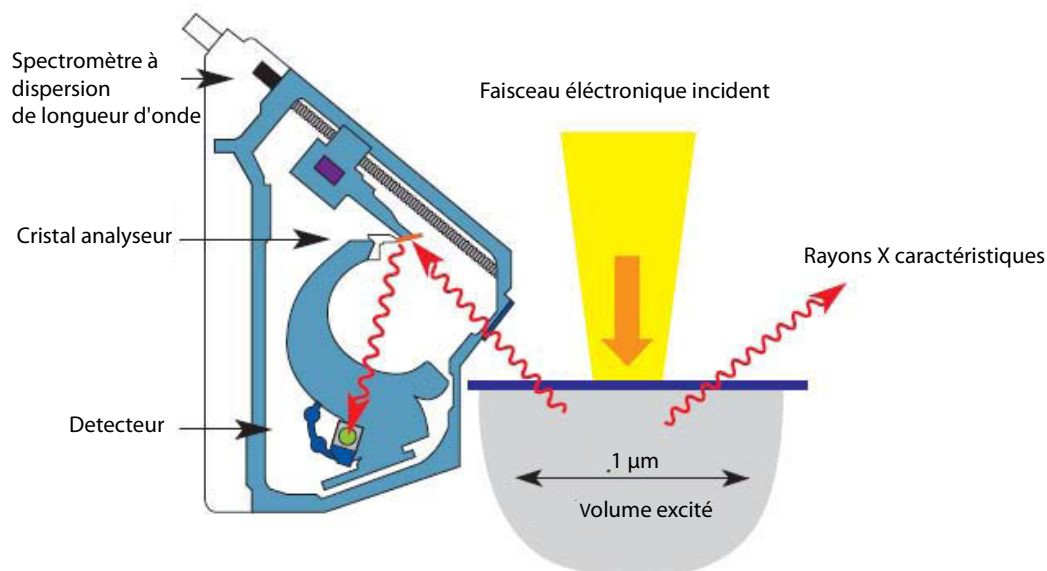


Figure 2-4 : Schéma de la microsonde électronique.

En effet, certains électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique à l'atome, provoquant l'éjection d'un électron de l'atome ; l'atome est alors excité. Si l'électron éjecté est proche du cœur, un électron périphérique va descendre (l'atome se désexcite), et ce faisant, il va émettre un photon. Du fait de l'énergie de transition, ce photon va appartenir au domaine X. Chaque atome possède ses propres raies d'émission dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome, et qui est directement liée à la nature de l'élément. De même l'intensité de l'émission X sur un point est directement liée à sa concentration.

La sonde électronique est formée en focalisant une source d'électrons par plusieurs lentilles électromagnétiques. Les électrons frappent l'échantillon à analyser avec un courant d'impact que nous avons fait varier entre 8 et 15 nA pour des questions de précision d'analyse en fonction du matériau analysé. Les photons X émis par l'échantillon sous l'impact des électrons sont analysés par des spectromètres à rayons X de type WDS (dispersion de longueur d'onde). Le laboratoire dispose d'une microsonde électronique CAMECA SX 100 qui est

équipée de quatre spectromètres WDS et de douze cristaux analyseurs. Chaque spectromètre est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage. Pour une longueur d'onde donnée, la source de rayons X (un point d'analyse à la surface de l'échantillon), le cristal monochromateur et le compteur sont situés en trois points sur le cercle de focalisation ou cercle de Rowland. Dans ces conditions idéales il y a interférence constructive dans le réseau cristallin pour le rayonnement X atteignant le cristal en position de Bragg. Il peut dans ce cas être diffracté vers le détecteur. Il est nécessaire de recourir à plusieurs cristaux : chacun ayant en effet une distance inter réticulaire adaptée à une gamme de longueurs d'onde caractéristiques d'un nombre limité d'éléments. La conduite de l'analyse X consiste au positionnement des 4 spectromètres sur les longueurs d'onde caractéristiques de 4 éléments et à faire une mesure sur les pics rayons X émergents. On accompagne cette mesure par celle du fond continu de part et d'autre de chaque pic. Par soustraction de ce fond on obtient une intensité qui servira au calcul de concentration par comparaison à l'intensité obtenue dans les mêmes conditions sur un étalon.

4.3. ANALYSE DES ELEMENTS EN TRACE A L'ICP-MS A ABLATION

LASER

Cette technique nous a permis d'analyser les concentrations en REE et autres éléments traces présents dans nos échantillons (verres silicatés, métaux, sulfures et cristaux). Nous avons aussi analysé systématiquement 2 ou 3 éléments assez concentrés tels que le Si, le Mg, le Fe et le Ca afin de pouvoir comparer les données obtenues aux résultats microsonde.

La spectrométrie par torche à plasma est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser les éléments souhaités simultanément. Elle consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon à environ 8000°C. L'échantillon est introduit dans le plasma sous une forme condensée où il va d'abord être vaporisé puis ionisé.

Afin de projeter la zone de matière choisie dans la torche, on focalise en surface de l'échantillon qui est placé dans une chambre d'ablation remplie d'hélium un faisceau laser pulsé, de longueur d'onde 193 nm. Au point d'impact (quelques dizaine de μm à quelques μm de diamètre), la lumière cohérente désagrège la matière et la sublime en un plasma qui se recondense en aérosol très fin de nanoparticules. L'aérosol formé est entraîné du point d'ablation au plasma d'analyse par un flux constant de gaz plasmagène canalisé dans un tuyau.

C'est l'énergie d'impulsion ainsi que la fréquence du tir laser qui - couplées aux propriétés du matériau analysé - déterminent la précision (résolution) de l'ablation. Afin de chercher le bon équilibre entre le signal reçu et taille de spot nous avons utilisé des paramètres allant de 1 à 4 Hz pour la fréquence d'impact des spots de 15 à 50 μm de diamètre.

La spectrométrie de masse par ionisation à torche plasma permet de séparer les ions les uns des autres en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur vitesse, grâce à l'application de champs électromagnétiques.

Partant du principe que les ions générés par le plasma d'argon sont en général ionisés une seule fois, il est possible de séparer les ions du plasma en fonction de leur seule masse atomique. Bien que plusieurs éléments chimiques puissent avoir la même masse (éléments isobares), chaque élément possède une composition isotopique unique. Cette caractéristique permet de s'affranchir des interférences isobariques (c'est-à-dire la superposition à la même masse mesurée des signaux de deux éléments partageant une isobare), et de certifier que le signal mesuré correspond à l'élément recherché.

L'ICP-MS du LMV est un Agilent 7500 équipé d'une optique « cs » haute sensibilité. Le système d'ablation est un laser Excimer Resonetics M-50E entièrement piloté par ordinateur et équipé d'un laser ATL à durée d'impulsion ultra-courte ($<4\text{ns}$).

Les données brutes sont traitées et triées à l'aide du logiciel Glitter. Pour chaque série d'analyses, les tirs dans l'échantillon sont encadrés avant et après par des tirs dans des échantillons standards de composition connue. Le logiciel Glitter, intégrant les données des standards, permet de passer du nombre de coups comptés par le détecteur, à une concentration.

La première étape consiste à renseigner Glitter sur les compositions des échantillons standards afin qu'il calcule la correspondance nombre de coups/concentration pour chaque élément. Pour chaque analyse, comme on ne connaît pas strictement la quantité de matière ablatée et transférée à l'ICP-MS, on choisit un élément chimique qui servira de standard interne. Ce standard interne a une concentration qui a été déterminée au préalable, de manière indépendante (par microsonde électronique) et permet ainsi de normaliser les concentrations. Le standard externe (ex : NIST 610) permet d'étalonner la relation entre les rapports de nombres de coups et les rapports de concentration, entre l'étalon interne et les autres éléments présents dans le standard et de suivre au cours du temps l'éventuelle dérive de la sensibilité de la machine.

En faisant l'hypothèse que les effets de matrice sont similaires dans le standard et dans les autres échantillons (c'est-à-dire que la relation entre les rapports de coups et les rapports de concentrations déterminée sur le standard reste valable pour les autres échantillons), le programme détermine les rapports de concentration entre les éléments et le standard interne, dans les échantillons inconnus. Connaissant la concentration du standard interne, on déduit ensuite la concentration des éléments dans les échantillons. Des étalons secondaires (NIST612, BCR) permettent de vérifier que la machine est correctement étalonnée. Nous avons utilisé le Ca et le Si pour les silicates, le Fe, le Si et le Ni pour les métaux et le Fe pour les sulfures. Puis, pour chaque tir, on sélectionne la partie du signal qui semble correcte (pas de variation du signal au cours du temps, suppression du bruit de fond, suppression des signaux contaminés par l'interaction d'une autre phase que celle analysée). Un exemple est illustré en Figure 2-5.

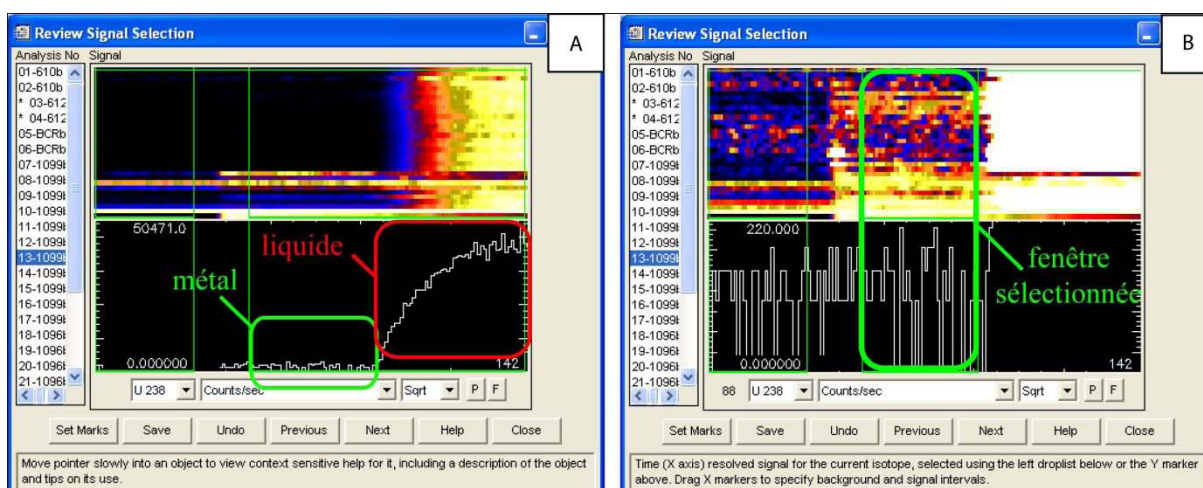


Figure 2-5 : Signal reçu par l'ICP-MS traité par Glitter. Axe X : temps d'ablation ; axe Y : nombre de coups par seconde. A-Signal de l'Uranium pour un tir laser. La phase analysée est le métal, pauvre en U. On voit clairement la contamination du métal par du liquide, riche en U, de la moitié à la fin de l'ablation. B-Signal de l'U dans le métal après sélection de la plage valide. Le signal est faible, proche du bruit de fond.

5. RESULTAT DES EXPERIENCES

A travers la multiplication des étapes du protocole expérimental, il est fréquent de « rater » des expériences. Parmi les difficultés rencontrées on peut mentionner la rupture du thermocouple en compression, la perte du contrôle du four (le LaCrO_3 réagit mal à la température et flue) ou encore des échanges entre l'intérieur et l'extérieur de la capsule. De plus, le diagramme de phase des chondrites à enstatites, qui plus est en conditions rédox variables, est très mal connu (McCoy et al., 1999 ; Berthet et al., 2009). Afin d'obtenir les

assemblages souhaités (enstatite ou perovskite – liquide – métal/sulfure), il a donc fallu « tâtonner » pour tomber dans la bonne fenêtre. La liste complète des expériences réalisées, des conditions appliquées et des expériences finalement exploitées est établie dans le Tableau 2-2.

Les expériences présentent donc un assemblage de phases à l'équilibre. En effet les expériences exploitées dans cette étude ont chauffé assez longtemps et avec une température assez stable pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ce point est amplement discuté dans le Chapitre 4. Toutes les expériences contiennent du liquide silicaté et du liquide métallique, et, selon les conditions, un liquide ~FeS, des pyroxènes enstatites, de la coésite à 5 GPa, de la pérovskite, de la stishovite ou encore de la majorite à 26 GPa.

La Planche 2-1 présente diverses textures rencontrées dans les échantillons. Le liquide silicaté est parfois trempé en verre parfaitement homogène, parfois affiche une texture dendritique comprenant principalement pyroxène et métal. Les cristaux d'enstatite mesurent typiquement entre 10 et 50 microns et sont soit isolés, soit rassemblés sous forme de plages, et sont la plupart du temps automorphes. Le métal présente systématiquement une démixtion liée à la trempe : ainsi les globules de métal sont un assemblage de microscopiques billes d'alliages de différentes compositions et de baguettes de graphite. Enfin, lorsque qu'un échantillon contient du sulfure (FeS dans la plupart des cas), celui-ci constitue généralement une fine couche autour des billes de métal, et est lui-même exsolvé (à cause de la trempe) en une émulsion de microbilles de différentes compositions. Ce type de structure a déjà été observé par différents expérimentalistes (Jana & Walker, 1997 ; Wheeler et al., 2006 ; Berthet et al., 2009 ; Hayden et al., 2011) et est dû à la vitesse du processus de trempe (Morard & Katsura, 2010). Dans le cas de démixtions dues à la trempe, les phases ont été analysées de sorte à englober ces microstructures et produire une analyse moyenne de la phase. Un tableau synthétisant toutes les analyses réalisées est disponible en Annexe.

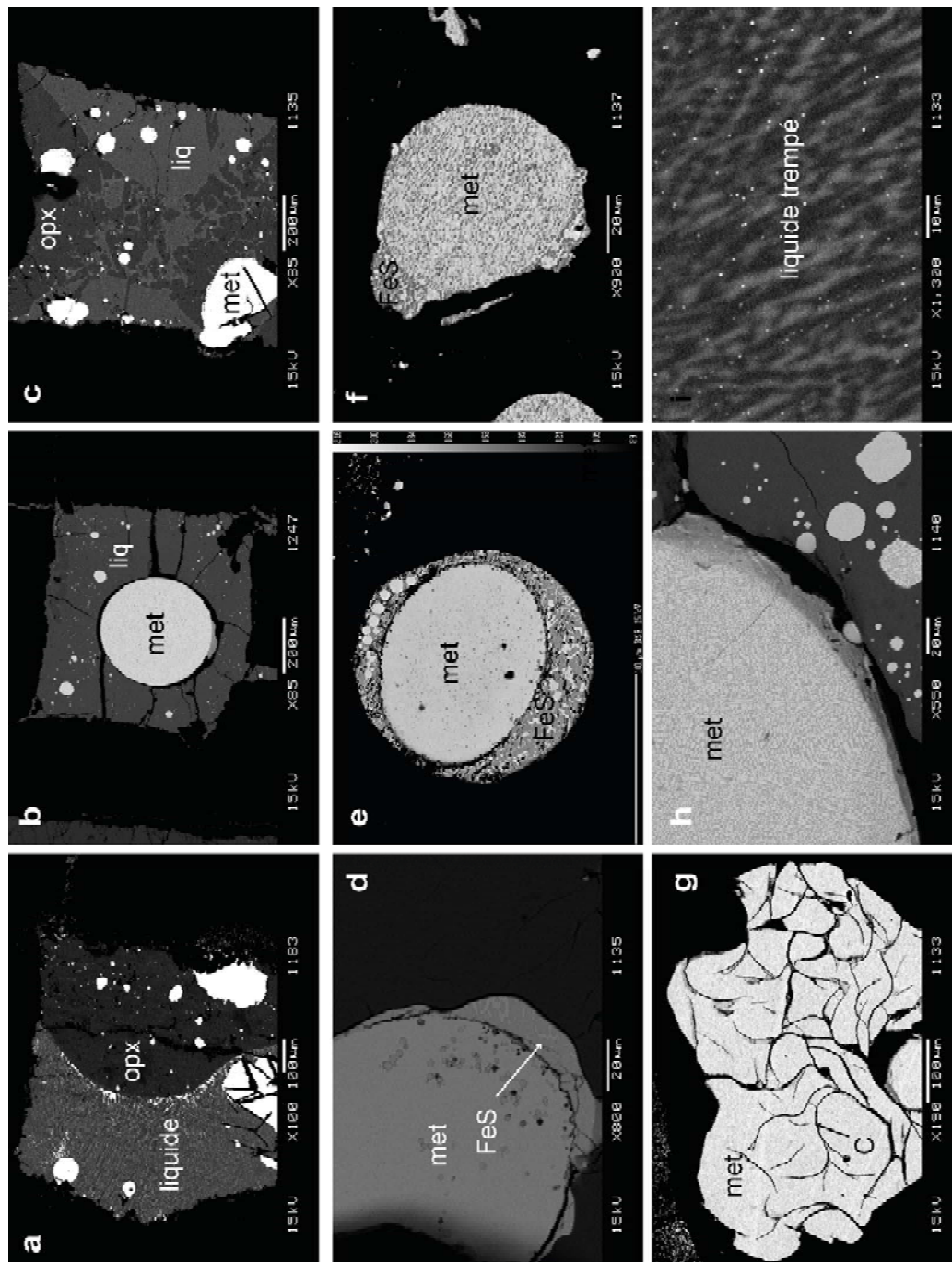


Planche 2-1 : a,b,c : vue d'ensemble des échantillons 1183, 1247 et 1135. *Liquide* = liquide silicaté ; *opx* = enstatite ; *met* = métal. **d,e,f :** zoom sur des billes de métal enrobées par une couche de FeS liquide. Ces structures se sont formées à 5 GPa, pression à laquelle l'alliage métallique et le sulfure sont immiscibles. A l'intérieur de chacune des structures (FeS d'un côté et métal de l'autre), la matière homogène s'est démixée en microbilles de compositions différentes lors de la trempe. **g :** des baguettes de graphite créées lors de la trempe forment une structure tortueuse dans la bille de métal. **h :** métal trempé. **i :** zoom sur un liquide trempé composé de microscopiques dendrites dont des microbilles de métal.

6. DETERMINATION DE VALENCES IN SITU PAR SPECTROSCOPIE XANES SUR LIGNE DE RAYONNEMENT SYNCHROTRON

Afin de déterminer les valences du Nb et du Ta dans nos échantillons, nous avons réalisé des mesures XANES sur la ligne de lumière BM23 sur le synchrotron de l'ESRF (Grenoble).

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure = spectroscopie de structure près du seuil d'absorption de rayons X) est une méthode d'analyse spectroscopique mesurant l'absorption d'un rayonnement X (rayonnement synchrotron) par un type d'atome de l'échantillon. Un rayon X est un rayonnement électromagnétique constitué de photons possédant une énergie allant de 500 eV à 500 keV. A l'ESRF, ce rayonnement électromagnétique est émis par des électrons accélérés radialement dans l'anneau de stockage par des aimants. A la sortie de l'anneau et en amont de l'échantillon, un monochromateur permet de sélectionner la fine gamme de longueurs d'onde correspondant au seuil choisi de l'élément étudié. La valeur du seuil d'énergie augmente de manière monotone avec le numéro atomique Z. Ce seuil est constant et indépendant de l'environnement du composé (solide, liquide, verre, gaz) contenant l'atome étudié.

Dans la gamme d'énergie des rayons X, la lumière est absorbée par la matière selon l'effet photoélectrique. Lorsque l'énergie du rayon X est à peine supérieure à l'énergie de liaison interne de l'atome, un photon X est absorbé par l'éjection d'un électron appartenant à une couche profonde de l'atome (1s ou 2p). Le photoélectron mobilise toute l'énergie pour s'éjecter du cœur de l'atome vers le continuum (Figure 2-6). A cause des atomes voisins, le photoélectron subit une diffusion multiple à travers le matériau et revient, après un trajet plus ou moins complexe, à son atome de départ. Les oscillations XANES sont l'enregistrement de cette diffusion multiple et fournissent donc des informations sur l'environnement local de l'atome étudié. Il existe différentes manières de mesurer l'absorption le rayon X par l'échantillon. Pour cette étude nous avons utilisé deux méthodes en fonction de la concentration de Nb et Ta dans les différents échantillons :

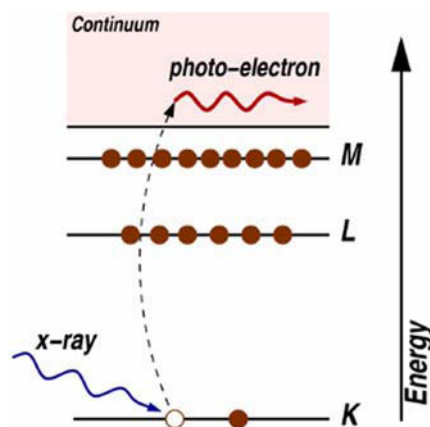


Figure 2-6 : Effet photo-électrique : le rayon X incident est absorbé par l'atome tandis qu'un électron de cœur est éjecté. © M. Newville 2004.

- La mesure du flux de photons transmis à travers l'échantillon à l'aide d'un détecteur. Cette méthode a été utilisée pour les échantillons très concentrés : les matériaux (principalement oxydes et métaux) références.
- La mesure de la fluorescence X émise par l'échantillon à l'aide d'un détecteur. La fluorescence X est l'émission d'un rayonnement X secondaire et spécifique par l'atome excité par le flux primaire. L'atome étudié possédant un trou profond dû à l'éjection du photoélectron, il se désexcite et acquiert la stabilité en envoyant un électron d'un niveau plus élevé vers son cœur afin de combler le vide. La transition électronique provoque alors l'émission d'un photon X possédant une énergie caractéristique (Figure 2-7). Cette méthode a été utilisée pour tous nos échantillons expérimentaux.

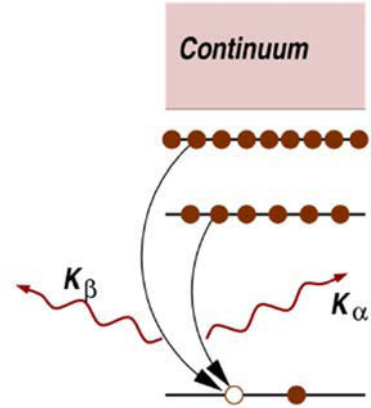


Figure 2-7 : Désexcitation de l'atome par fluorescence X. © M. Newville 2004.

Dans les deux cas, on mesure une intensité qui permet de remonter au coefficient d'absorption μ , ce dernier étant la probabilité qu'un rayon X soit absorbé par l'atome considéré, elle-même fonction de l'énergie incidente du système des caractéristiques (densité, numéro atomique, masse atomique) du matériau étudié. Pour chacun des deux cas on utilise alors :

- la formule de la transmission, $\mu(E) = \log(I_0/I)$ où I_0 est l'intensité du rayon incident, I l'intensité du rayon transmis par l'échantillon (Figure 2-8).
- la formule de la fluorescence $\mu(E) \propto I_f/I_0$ où I_f est l'intensité de la ligne de fluorescence associée au processus d'absorption (Figure 2-8).

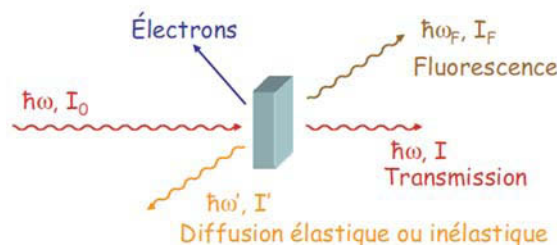


Figure 2-8 : Différents modes de détection. Dans cette étude nous avons réalisé des mesures et transmission et en fluorescence. © Y. Joly 2014.

Le spectre XANES consiste en une séquence de structures (ou caractéristiques, ou pics) possédant deux caractéristiques : intensité (généralement donnée en unités arbitraires) et énergie (eV). Il contient deux types d'informations concernant l'élément (atome) étudié : a) sa structure électronique, et b) sa géométrie de sa distribution dans la structure qui le contient (Mottana, 2004). En d'autres termes le XANES donne des informations directes sur le nombre de coordination de l'atome ainsi que son degré d'oxydation, ou valence lorsque l'on parle de cations comme c'est le cas dans cette thèse. Dans le Chapitre 5 nous décrirons de manière détaillée le protocole expérimental utilisé sur BM23, ainsi que les résultats obtenus grâce à cette méthode.

CHAPITRE 3 : FUGACITE D'OXYGENE

1. IMPORTANCE DE LA fO_2 EN SCIENCES DE LA TERRE ET

PLANETOLOGIE (D'APRES FROST, 1991 & MACPHERSON, 2008)

L'oxygène est le 3^{ème} élément le plus abondant du système solaire après l'hydrogène et l'hélium. En sciences de la terre et planétologie, l'oxygène a une importance primordiale. Tout d'abord, la nature des planètes de notre système solaire aurait été complètement différente si le rapport C/O de la nébuleuse protosolaire avait été à peine plus faible. En effet, des éléments importants et abondants, tels que le calcium, le fer ou le titane auraient été condensés sous forme de carbures, sulfures, nitrures, et même de métaux (comme par

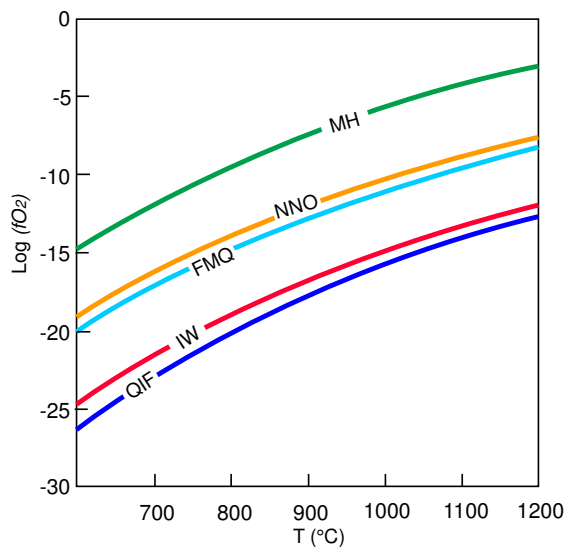


Figure 3-1 : Espace fO_2 – T décrits par différents tampons rédox, à 1 bar. Du plus oxydant au plus réducteur : MH = magnétite – hématite ; NNO = nickel – nickel oxyde ; FMQ = fayalite – magnétite – quartz ; IW = fer – wüstite ; QIF = quartz – fer – fayalite.

exemple le silicium), plutôt que sous la forme oxydes et silicates. L'oxygène a donc déterminé la séquence de condensation. A plus petite échelle, l'oxygène joue un rôle majeur dans les processus d'évolution physique des planètes solides, car l'état d'oxydation interne contrôle la spéciation des éléments et par là même la formation et l'évolution du noyau, du manteau, de la croûte et de l'atmosphère. Afin de caractériser de manière quantitative l'état d'oxydation, il faut introduire la notion de fugacité d'oxygène. La fugacité d'oxygène peut être visualisée comme étant le rapport métal/oxydes d'un système.

Le concept de fugacité d'oxygène a été introduit en pétrologie par Hans Eugster qui, en 1957, développa une méthode de contrôle de l'état d'oxydation lors d'expériences (Eugster, 1957). Voulant synthétiser de l'annite (pôle ferreux de la biotite), il produisait constamment son équivalent oxydé, l'assemblage magnétite + sanidine. Il découvrit le moyen de résoudre ce problème en entourant la capsule contenant le matériel de départ par une seconde capsule contenant un assemblage capable de fixer le potentiel de l'oxygène assez bas pour stabiliser

l'anite. De tels assemblages, capables de contrôler l'activité de l'oxygène, sont appelés tampons rédox. Les plus couramment utilisés sont décrits dans la Figure 3.1.

Peu après avoir inventé les tampons rédox, Eugster écrivit des papiers qui montrent comment les variations du potentiel de l'oxygène influencent la pétrologie. Dans ces papiers il fait référence à la variable contrôlant l'état d'oxydation en employant de terme de « pression partielle d'oxygène ». Ce terme sera vite remplacé par « fugacité d'oxygène » (Eugster & Wones, 1962), car « fugacité » ($f = \sigma \cdot P$, où σ est le coefficient de fugacité et P la pression) est le terme thermodynamique adapté. Dans les systèmes pétrologiques, l'oxygène libre est rarement présent. Par exemple, la fugacité d'oxygène du tampon FMQ (fayalite – magnétite – quartz, voir Figure 1) à 500°C est 10^{-22} bars. Cette valeur correspond à la pression qui serait appliquée à 1 molécule d'oxygène dans un mètre cube de vide. Dans une roche contenant une phase fluide, la pression partielle d'oxygène peut être définie, même si elle est très faible. Cependant, la plupart des roches ne contiennent pas de phases fluides au moment de leur formation. Dans de tels systèmes, la pression partielle d'oxygène n'a alors pas de signification physique. Au contraire, la fugacité d'oxygène peut être utilisée pour décrire un système condensé, car la fugacité contrôle le potentiel chimique. Ainsi, la fugacité d'oxygène est définie comme la pression partielle (paramètre intensif) de l'oxygène gazeux dans un réservoir virtuel infini qui englobe le système chimique et qui est en équilibre thermodynamique avec lui.

2. MODELISATION THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTEME :

ENERGIE LIBRE DE GIBBS

2.1. ENERGIE DE GIBBS D'UN EQUILIBRE

L'énergie de Gibbs ou enthalpie libre est une fonction d'état extensive qui a été définie dans le but de prédire l'évolution spontanée d'un système chimique à pression et température constante (deuxième principe de la thermodynamique).

Sa définition est la suivante :

$$[3.1] \quad G = H - T \cdot S$$

Où G est l'enthalpie libre (J/mole), T la température (K), H l'enthalpie du système et S son entropie (J/mole/K).

Dans le cas d'un système ayant atteint l'équilibre thermodynamique, la variation d'enthalpie libre du système, ΔG , est nulle. Ainsi :

$$[3.2] \quad \Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

Avec

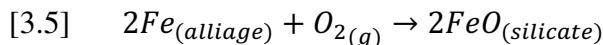
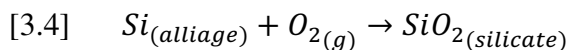
$$[3.3] \quad \Delta G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ + (P(\text{bar}) - 1) \times \Delta V \quad \text{à l'état standard.}$$

Dans le cas d'un système contenant simultanément un élément dans une spéciation réduite et une spéciation oxydée, il est pour nous utile d'utiliser cette équation car la notion d'activité de l'oxygène, autrement dit la fugacité d'oxygène, est contenue dans le terme « $\ln K$ ». Pour remonter à cette information, il nous faut donc calculer ΔG° , l'énergie de Gibbs standard de l'équilibre défini, ainsi que K , la constante d'équilibre de la réaction.

Au fil de ce paragraphe nous allons donc 1) définir les équilibres utilisés dans nos échantillons ainsi que l'état des composés concernés, 2) calculer ΔG° à l'aide des paramètres extensifs entropie, enthalpie de formation et volume molaire, et enfin 3) calculer les activités des composés afin de définir K .

2.2. ETAT CHIMIQUE DES COMPOSES

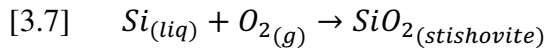
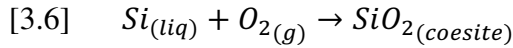
Les échantillons décrits dans cette étude contiennent de nombreuses phases à l'équilibre. La présence de Si et de Fe dans l'alliage métallique, ainsi que de SiO_2 et de FeO dans la partie silicatée nous permettent de décrire les deux équilibres suivants :



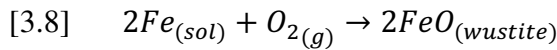
Afin de décrire thermodynamiquement nos expériences il est important de préciser l'état chimique de ces différents composés. La Figure 3-2 présente les diagrammes de phase P-T des différentes phases condensées concernées par ces deux équilibres : Si, Fe, SiO_2 et FeO . Concernant nos expériences, il est facile d'identifier l'état du Si qui est systématiquement sous sa forme liquide ; de même le SiO_2 est soit sous la forme coésite (expériences à 5 GPa), soit sous la forme stishovite (expériences à 26 GPa). Au contraire, il paraît plus compliqué d'identifier clairement l'état du Fe et l'état du FeO dans nos expériences, dont le champ P-T

est traversé par les fronts de fusion. Ce problème est renforcé pour le FeO dont le front de fusion est encore discuté et est encore défini de manière grossière.

La présence de Si liquide dans l'alliage métallique ainsi que de coésite dans les expériences équilibrées à 5 GPa ou de stishovite dans les expériences équilibrées à 26 GPa nous permet donc d'utiliser les équilibres Si-SiO₂ suivants :

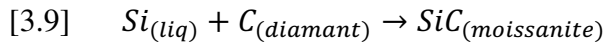


Dans la littérature, il est plus communément admis de décrire le même type d'échantillons en se basant sur l'équilibre Fe-FeO, décrit par l'équilibre suivant :



Comme nous l'avons vu précédemment, l'état du Fe n'est pas clairement défini dans nos expériences. De plus nos échantillons ne contiennent pas de wüstite mais seulement du FeO en solution dans le liquide silicaté. A première vue l'utilisation de cet équilibre pour décrire nos échantillons paraît donc moins adaptée que les équilibres [3] & [4]. Cependant nous verrons par la suite que cette approximation a une influence négligeable sur le calcul de fO_2 .

Enfin, un échantillon synthétisé à 26 GPa contient de la moissanite (SiC). L'échantillon a été chargé dans une capsule en graphite qui s'est transformée en diamant pendant l'expérience. Ceci nous permet de décrire (uniquement pour cet échantillon) l'équilibre suivant :



Contrairement aux équilibres Si-SiO₂ et Fe-FeO, cet équilibre ne nous servira pas à calculer la fO_2 mais à calibrer l'activité du silicium dans l'alliage à haute pression, comme nous le verrons par la suite.

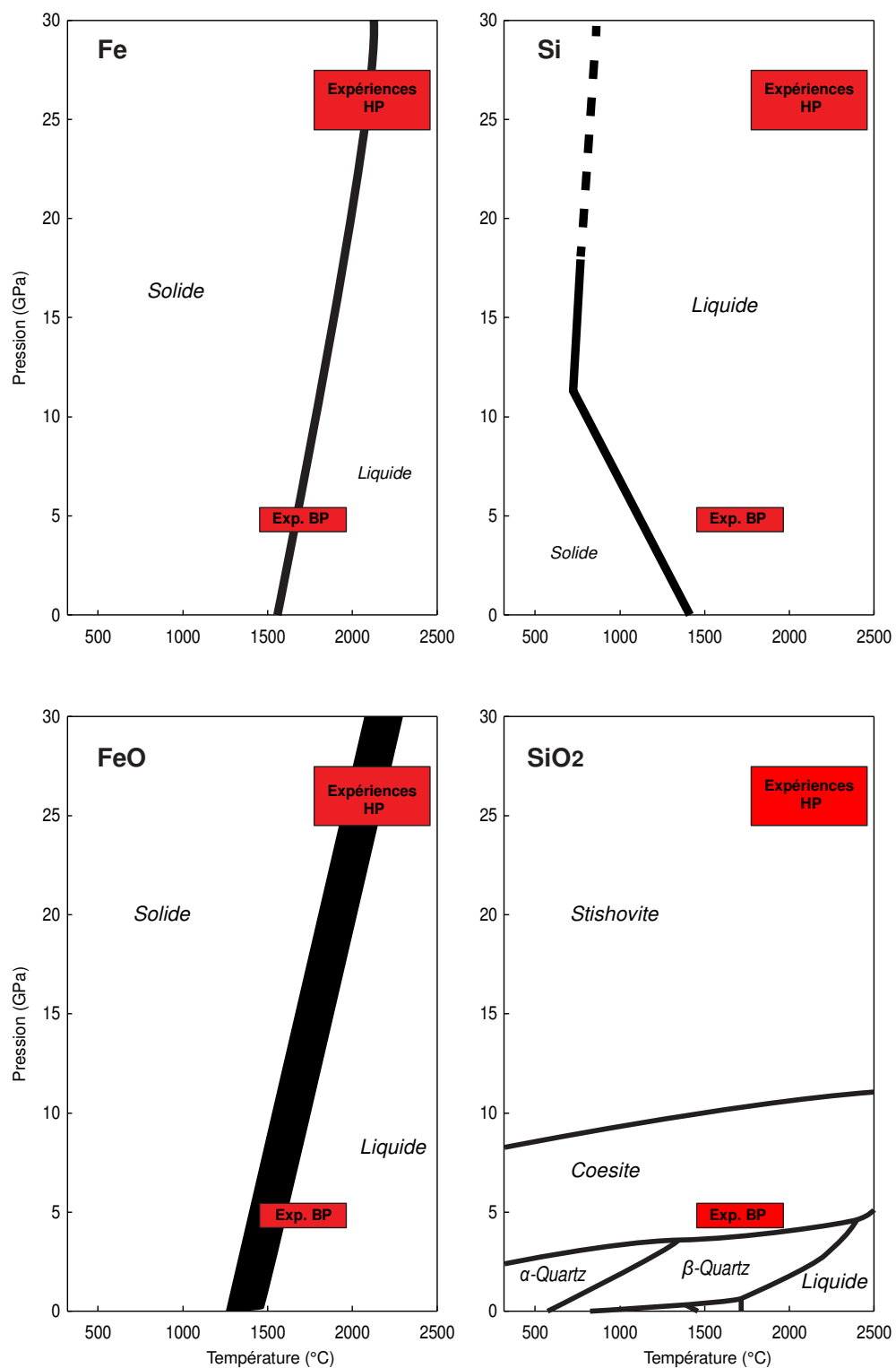


Figure 3-2 : Diagramme de phase pression-température de Si, Fe, SiO₂ et FeO. Les deux rectangles rouges représentent le champ P-T couvert par les expériences basse pression et les expériences haute pression réalisées dans cette étude.

2.3. ENTHALPIES, ENTROPIES ET VOLUMES DE REACTION

Les tables thermodynamiques se réfèrent à un état standard qu'il est important de définir. Les tables que nous avons utilisées pour Fe, Si, et les polymorphes de SiO₂ et de FeO contiennent des calculs basés sur les composés stables à 298 K et 1 bar.

2.3.1. ENTHALPIES ET ENTROPIES DE REACTION

L'enthalpie de réaction d'un équilibre est la somme pondérée des coefficients de stœchiométrie des enthalpies de formations des espèces qui la composent. Concernant les deux équilibres qui nous intéressent, nous avons :

$$[3.9] \quad \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{Si} + \Delta_f H^\circ_{O_2} - \Delta_f H^\circ_{SiO_2}$$

$$[3.10] \quad \Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ_{Fe} + \Delta_f H^\circ_{O_2} - 2\Delta_f H^\circ_{FeO}$$

De plus, l'entropie de réaction d'un équilibre est la somme des entropies pondérée des coefficients de stœchiométrie des différents composés. Concernant les deux équilibres qui nous intéressent, nous avons :

$$[3.11] \quad \Delta_r S^\circ = S^\circ_{Si} + S^\circ_{O_2} - S^\circ_{SiO_2}$$

$$[3.12] \quad \Delta_r S^\circ = 2S^\circ_{Fe} + S^\circ_{O_2} - 2S^\circ_{FeO}$$

Les données d'enthalpies de formation et d'entropies sont disponibles dans les tables thermodynamiques à 1 bar et une température de référence T₀, souvent 298K, ou la température de fusion pour les composés liquides. Pour chaque système, nous avons calculé les enthalpies de formation des composés aux températures d'intérêt en intégrant la notion de capacité calorifique isobare C_P de la manière suivante :

$$[3.13] \quad H_f^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_P(T).dT$$

$$[3.14] \quad S^\circ(T) = \Delta S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_P(T)}{T}.dT$$

L'ensemble des données thermochimiques nous ayant permis de calculer les entropies et enthalpies de réaction proviennent des tables de Robie & Hemmingway (1995) et des tables NIST-JANAF (Chase, 1998). Les résultats sont illustrés sur la Figure 3-3 dans le système Si-SiO₂ et Figure 3-4 dans le système Fe-FeO.

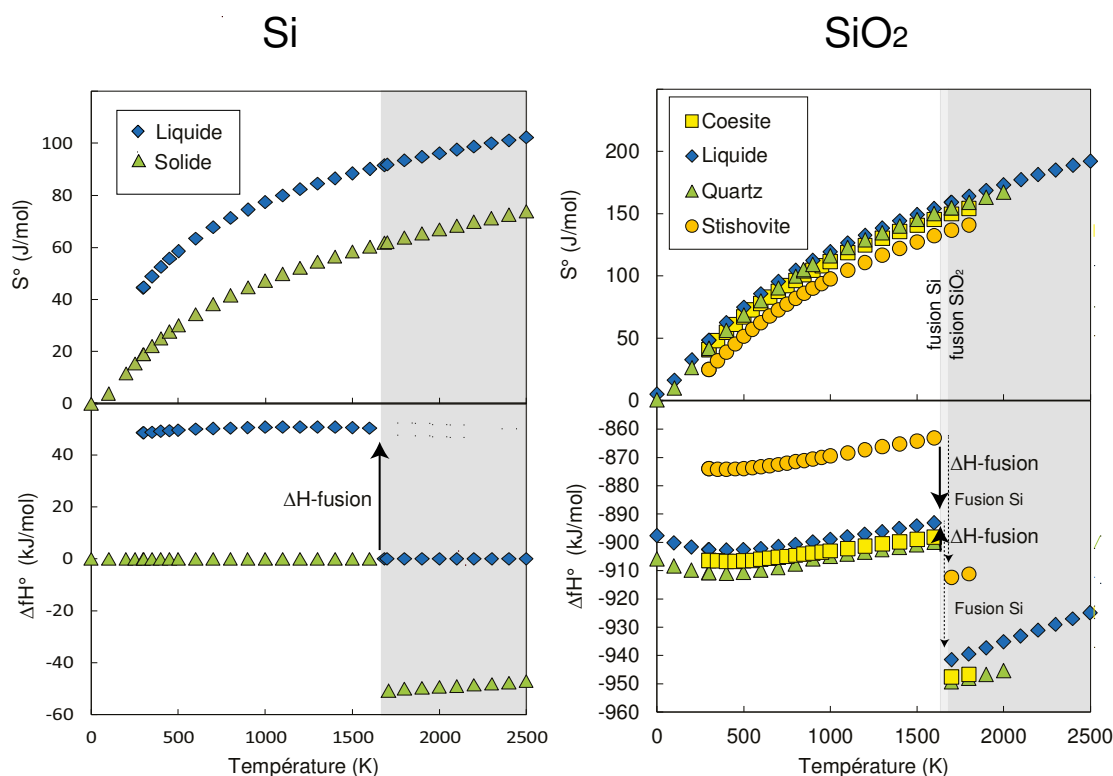


Figure 3-3 : Entropie standard S° et enthalpie standard (à 1 bar) de formation $\Delta_f H^\circ$ du silicium solide et liquide, ainsi que différents polymorphes du SiO₂. A noter que certaines données appartiennent au domaine métastable : par exemple le Si liquide n'existe pas réellement en dessous 1687 K et le Si solide n'existe pas au-dessus de cette même température. L'état standard du composé possède une enthalpie de formation nulle. Données obtenus à partir des tables thermochimiques NIST-JANAF.

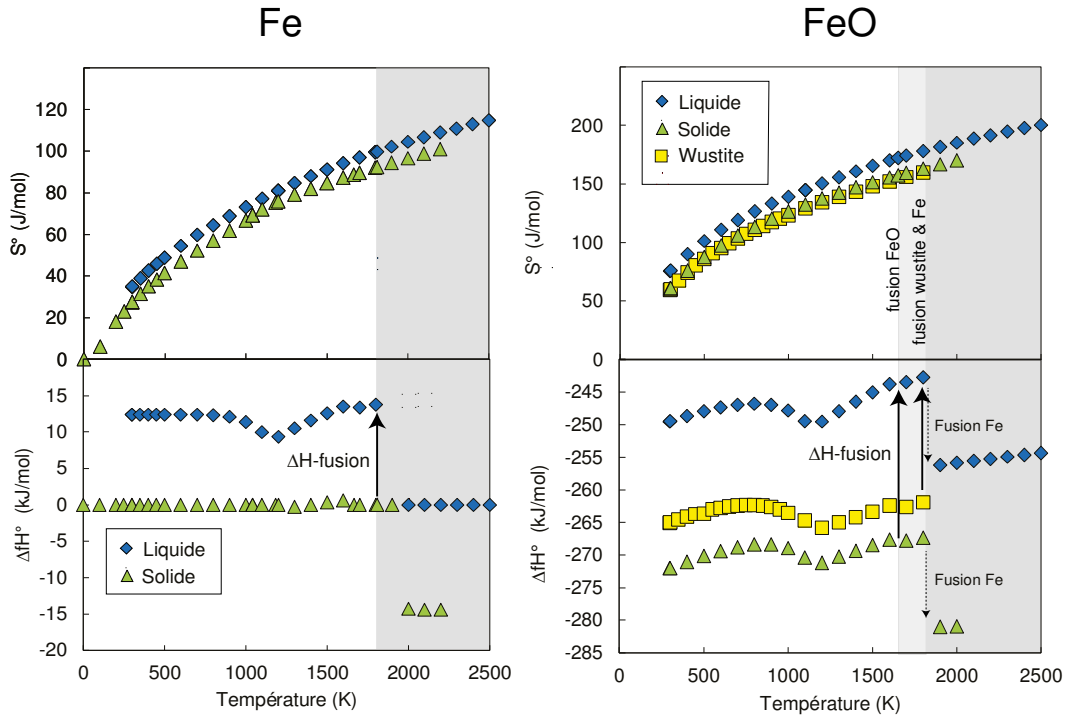


Figure 3-4 : Entropie standard S° et enthalpie standard (à 1 bar) de formation $\Delta_f H^\circ$ du fer solide et liquide, ainsi que différents polymorphes du FeO. Certaines données appartiennent au domaine métastable et l'état standard du composé possède une enthalpie de formation nulle. Données obtenus à partir des tables thermochimiques NIST-JANAF.

2.3.2. VOLUMES MOLAIRES

Le volume molaire est le volume occupé par une mole d'une espèce chimique. De même que pour l'entropie et l'enthalpie, les volumes molaires sont donnés pour l'état de référence (la plupart du temps 1 bar et 298K) dans les tables thermodynamiques. Afin d'extrapoler les volumes molaires dans les conditions souhaitées, nous appliquons une correction de température en prenant en compte l'expansion thermique du composé, et une correction de pression en prenant en compte le module d'incompressibilité du composé.

La correction de l'expansion thermique a été faite selon l'équation suivante :

$$[3.15] \quad V(P_0, T) = V(P_0, T) \cdot \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha(P_0, T) dT\right)$$

Puis nous avons rajouté le terme d'incompressibilité en résolvant par itération l'équation d'état de Birch-Murnaghan (Birch, 1952) au 3^{ème} ordre suivante :

$$[3.16] \quad P(V, T) = \frac{3}{2} K_T \left\{ \left(\frac{V(P_0, T)^{7/3}}{V(P, T)} \right) - \left(\frac{V(P_0, T)^{5/3}}{V(P, T)} \right) \right\} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left(\frac{V(P_0, T)^{2/3}}{V(P, T)} \right) - 1 \right\}$$

Les paramètres d'entrée de l'équation ont été choisis dans la littérature. Le Tableau 3-1 résume le choix de ces paramètres.

Tableau 3-1 : Paramètres thermo-élastiques utilisés dans cette étude.

	Volume V0 (T=298.15 ou Tfusion) J/Bar	Paramètres de dilatation thermique	Paramètres de d'incompressibilité
Coesite	20.64	Akaogi et al. 1995	Fabrichnaya & Saxena 2004
Stishovite	14.01	Akaogi et al. 1995	Fabrichnaya & Saxena 2004
Si Liquide	11.0692	Glazov & Schelikov, 2000	Anderson & Ahrens 1994 (Fe liquide)
SiC	12.4802	Sivasubramanian et al. 2001	Aleksandrov et al. 1989
Diamant	3.42	Siebert et al. 2005	Siebert et al. 2005
Fe - bbc	7.04	Fabrichnaya & Saxena 2004	Fabrichnaya & Saxena 2004
Wüstite	12.25	Fabrichnaya & Saxena 2004	Fabrichnaya & Saxena 2004

La Figure 3-5 présente les différents volumes molaires utilisés dans cette étude. Il faut noter que tous les paramètres pour calculer le volume du silicium liquide ne sont pas présentes dans la littérature. Nous avons donc choisi de prendre l'expansion thermique du Si liquide proposée par Glazov & Schelikov 2000, et nous avons emprunté les paramètres d'incompressibilité du Fe liquide proposés par Anderson & Ahrens (1994) en faisant l'hypothèse que le silicium liquide réagit à la pression de la même manière que le fer liquide. Cette méthode est différente de celle proposée par (Siebert, 2005) qui a extrapolé le volume du Si liquide à partir du volume du Fe-bbc et du FeSi solide. Le résultat est significativement différent puisqu'à 1 bar et 298 K, (Siebert, 2005) proposent un volume de 6.53 cm³.mol⁻¹, tandis que nous proposons un volume de 9.23 cm³.mol⁻¹. Ce choix affecte le calcul de fO_2 de 0.4 unités log en moyenne (la fO_2 est environ 0.4 plus oxydante quand nous calculons avec le volume proposé par Siebert et al., 2005).

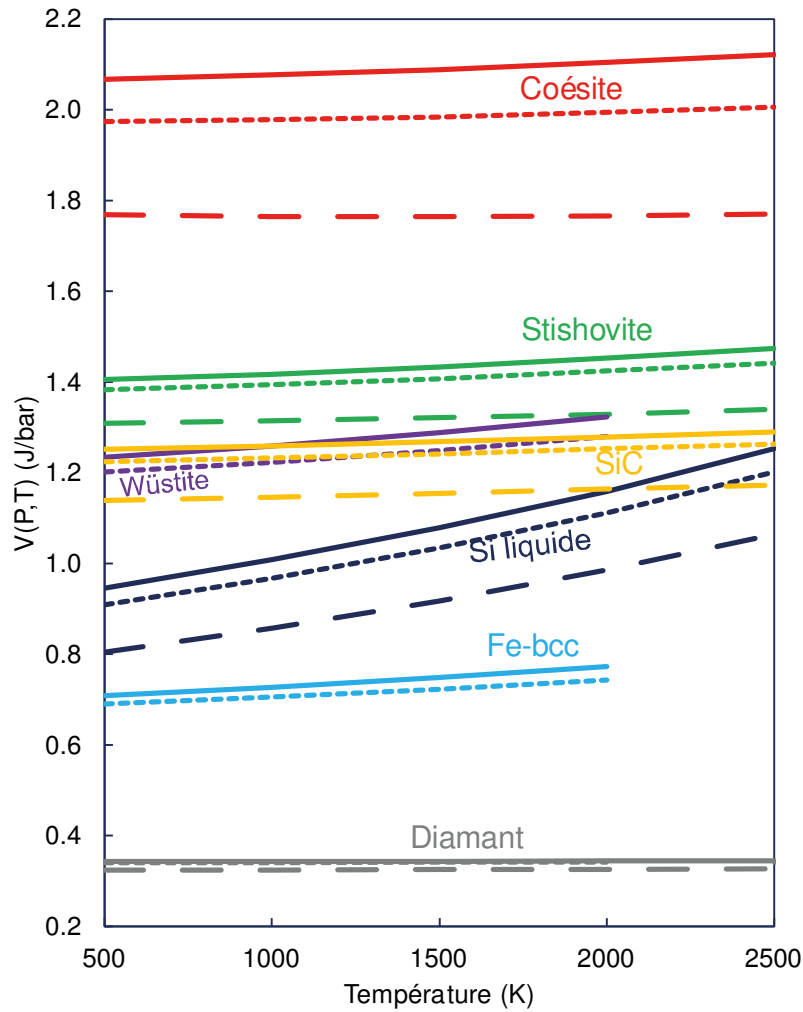


Figure 3-5: Volumes molaires $V(P,T)$ des différentes phases utilisées dans cette étude. Pour chaque espèce la courbe pleine est calculée à 1 bar, la courbe en pointillés serrés à 5 GPa, et la courbe en pointillés larges à 26 GPa.

2.4. ACTIVITE CHIMIQUE

L'activité chimique d'une espèce (a) correspond à sa concentration active au sein d'une solution solide (cristal) ou liquide. La concentration réelle (X) est corrigée par un coefficient d'activité, γ , qui traduit les interactions de l'espèce considérée avec ses voisins dans la solution, et qui rends ainsi compte du caractère non idéal du mélange.

$$[3.17] \quad a = X \cdot \gamma$$

2.4.1. ACTIVITE DES OXYDES DANS LE SILICATE

Concernant le FeO, nous avons fixé $\gamma(\text{FeO}) = 1.7$ comme proposé par Holzheid et al., (1997) pour des liquides silicatés de composition comparables.

Une bonne partie de nos expériences réalisées à 5 GPa contient de la coésite, pour laquelle l'activité du SiO_2 est ~ 1 . De la même manière la quasi-totalité de nos expériences réalisées à 26 GPa contiennent de la stishovite pour laquelle l'activité du SiO_2 est ~ 1 . Pour tous les calculs impliquant de la coésite ou de la stishovite, nous avons donc fixé $a(\text{SiO}_2) = 1$.

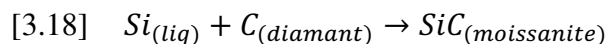
Dans les expériences réalisées à 26 GPa, la capsule en graphite s'est transformée en diamant. L'activité de C dans le diamant est ~ 1 .

Enfin, dans l'échantillon contenant des cristaux de moissanite, l'activité de SiC est ~ 1 .

2.4.2. ACTIVITE DES METAUX DANS L'ALLIAGE METALLIQUE

Nous avons utilisé le programme proposé par le groupe d'Oxford (*MetalAct Website*, Wade & Wood, 2005) qui permet de calculer les activités de tous les éléments interagissant dans un alliage métallique multi-élémentaire à une température T et à pression ambiante. Etant donné la composition complexe de nos alliages, cette méthode est la plus appropriée parmi les options disponibles (par exemple beaucoup de travaux ont été publié sur des mélanges binaires ou ternaires). Cependant la pression a un effet sur les coefficients d'activité, notamment celui du silicium. De nombreuses études prouvent en effet que la pression augmente la solubilité du silicium dans le fer liquide (Gessmann et al., 2001; Malavergne et al., 2004). Malheureusement il n'existe actuellement aucune étude qui quantifie précisément cet effet au niveau des coefficients d'activité dans des systèmes complexes (Fe + Si + autres métaux). Par exemple le soufre a un rôle très important dans la solubilité du Si dans le métal : les deux éléments s'excluent mutuellement de l'alliage (Kilburn & Wood, 1997). Nous avons donc cherché un moyen de quantifier l'effet de la pression sur le silicium, et de le comparer aux effets de compositions et de température qui sont intégrés dans le modèle d'Oxford que nous avons utilisé.

Un de nos échantillons synthétisés à haute pression (#205) contient de beaux cristaux de moissanite (SiC) automorphe. Cet échantillon étant contenu dans une capsule en diamant, il nous est possible de décrire l'équilibre suivant :



Les activités du C dans le diamant et du SiC dans la moissanite étant égales à 1, il nous est possible de calculer l'enthalpie libre de Gibbs de cette réaction afin de trouver le coefficient d'activité du silicium liquide. Ainsi nous avons :

$$[3.19] \quad \gamma_{Si} = \frac{1}{X_{Si}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

Grâce à ce calcul, nous trouvons que le coefficient d'activité du silicium dans l'échantillon #205 est égal à $\gamma_{Si} = 2E^{-2}$, tandis que le programme d'Oxford donne $\gamma_{Si} = 5E^{-1}$. Le gamma calculé à basse pression est donc surestimé d'un facteur 27 par rapport au gamma réel à 26 GPa. Ce résultat est cependant à prendre avec précaution car le calcul du gamma (équation [3.19]) est très sensible aux paramètres thermiques et élastiques, notamment les volumes molaires. Ainsi il faut considérer ce résultat avec de grandes barres d'erreur et surtout tirer la conclusion suivante : la pression fait diminuer le coefficient d'activité du silicium en solution dans un alliage de fer.

Siebert et al. (2005) présentent un lot d'échantillons expérimentaux obtenus à diverses pressions, températures, et compositions, et proposent une approximation du $\gamma(Si)$ pour chaque donnée. En calculant les gammas de leur étude à 1 bar grâce au programme d'Oxford, nous observons la même tendance : la pression fait diminuer le coefficient d'activité du silicium en solution dans un alliage de fer.

Tous ces résultats sont illustrés dans la Figure 3-6 qui présente les rapports coefficients d'activités du Si réel / coefficients d'activités du Si à 1 bar, en fonction de la pression. Nous pouvons tracer une courbe de tendance et tirer les conclusions suivantes : à 5 GPa, les γ_{Si} calculés à 1 bar sont identiques aux γ_{Si} réels, tandis qu'à 26 GPa, les γ_{Si} sont largement surestimés. Nous avons par conséquent choisi d'appliquer dans ce cas-là une correction de 100000% (divisé par 1000) aux gammas calculés avec le programme d'Oxford.

Dans la même logique, les coefficients d'activité du fer doivent être influencés par la pression. Cependant, la nature de nos échantillons, ainsi que la littérature sur les activités des composés minéraux ne nous ont pas permis de développer de correction pour le fer. Aussi nous n'exploiterons pas par la suite les résultats obtenus à 26 GPa en se basant sur le tampon IW.

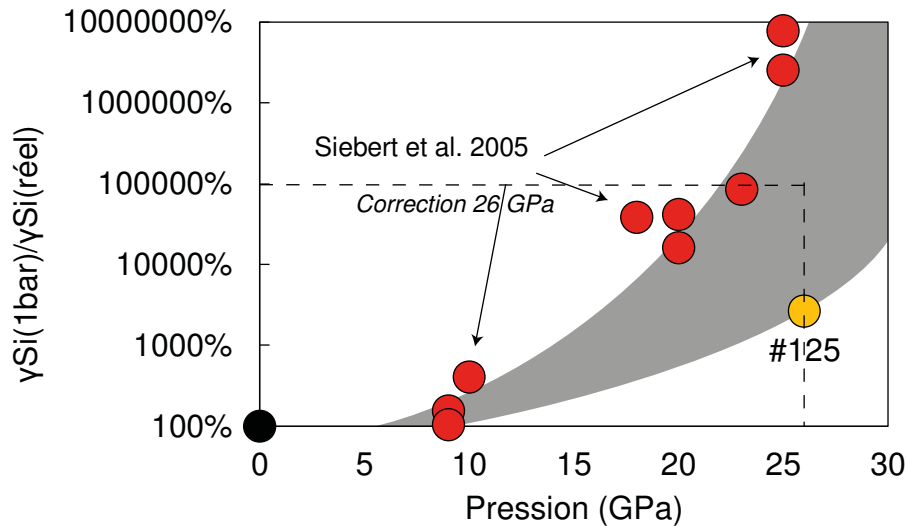


Figure 3-6 : Rapport coefficients d'activités du Si réel / coefficients d'activités du Si à 1 bar, en fonction de la pression. Plus la pression augmente, plus $\gamma(\text{Si})$ est surestimé dans le calcul à 1 bar. A 26 GPa, il faut corriger $\gamma(\text{Si})$ de 100000%.

3. ETAT REDOX D'UN SYSTEME CHIMIQUE

3.1. TAMPONS REDOX A HAUTE PRESSION ET HAUTE TEMPERATURE

En géologie, un tampon rédox est un assemblage de phases condensées pures reliées par une réaction impliquant l' O_2 . Le tampon rédox est un concept qui permet aux expérimentalistes et pétrologues de contrôler les conditions rédox des expériences, mais aussi de se repérer dans l'espace des fugacités d'oxygène (Figure 3-1). Pour un système donné, il est possible de calculer l'enthalpie impliquée par les différents composés impliqués dans l'équilibre. L'activité de l'oxygène est alors directement reliée à la $f\text{O}_2$. L'enthalpie d'un système variant avec la température et la pression, chaque tampon rédox définit alors un plan pression-température correspondant à une $f\text{O}_2$ constante. De manière conventionnelle les tampons rédox sont calculés à pression constante (la pression de référence étant 1 bar), et sont représentés dans des diagrammes Fugacité d'oxygène vs. Température (Figure 3-1). Le tampon rédox est donc un outil permettant de comparer différents assemblages par rapport à des points de repère.

La Figure 3-7 présente tous les tampons impliquant Si-SiO₂ ou Fe-FeO (équations [3.4] et [3.5]), à 1 bar. Dans ces conditions on remarque que le tampon Fe-FeO n'est que très peu influencé par la spéciation du Fe et du FeO. Que les composés soient liquides ou cristallins,

les tampons occupent quasiment la même position. Concernant Si-SiO₂, la spéciation de Si et SiO₂ a plus d'influence, même si certains tampons sont fortuitement confondus. On comprend donc l'importance du choix de l'état des composés dans le calcul (cf. partie 2.2.). Il faut noter que cette Figure représente certains tampons de manière fictive puisque par exemple la coésite ou la stishovite n'existent pas dans ces conditions P-T. Dans tous les cas et à 1 bar, le tampon Si-SiO₂ est beaucoup plus réducteur que le tampon Fe-FeO et la présence de quartz ou de coésite rend le tampon plus réducteur que la présence de stishovite ou de SiO₂ liquide. De plus, à 1 bar, le fait que le silicium soit liquide ou cristallin n'a aucun effet sur la position du tampon.

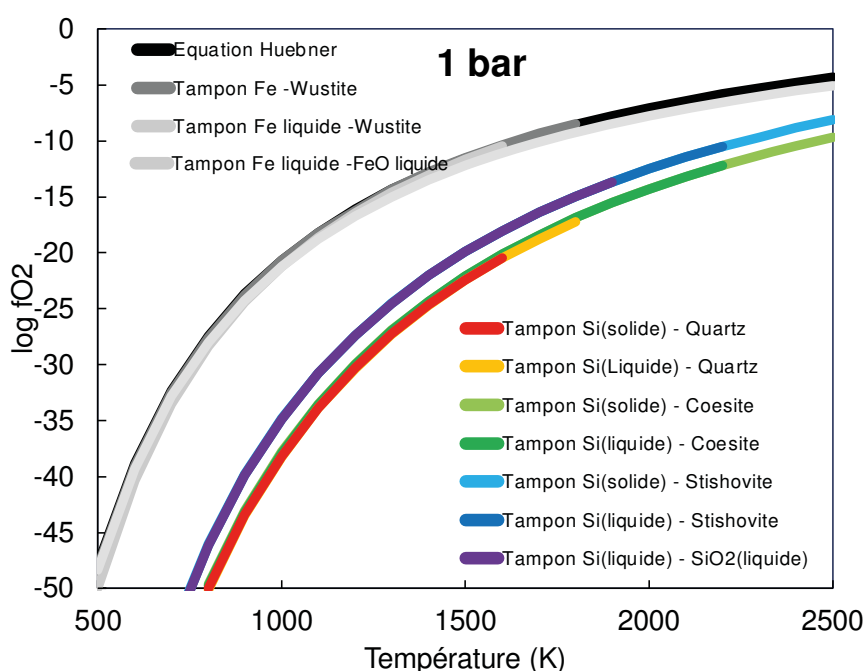


Figure 3-7 : Tous les tampons redox impliquant Si-SiO₂ et Fe-FeO à 1 Bar.

Nous avons voulu étudier l'évolution des tampons qui nous intéressent aux pressions et températures de nos expériences. La Figure 3-8 présente les tampons utilisés dans le calcul de fO_2 aux différentes pressions d'intérêt. A haute pression, l'écart entre les tampons IW et Si-SiO₂ augmente. A 5 GPa et 1500K, l'écart entre IW et Si-SiO₂ (coésite) est de 10.7 unités log, tandis qu'à 26 GPa et 1500K, l'écart entre IW et Si-SiO₂ (stishovite) est de 14.5 unités log. Cela signifie que, paradoxalement, l'incorporation de silicium dans l'alliage de fer à haute pression requiert des conditions plus réductrices qu'à basse pression.

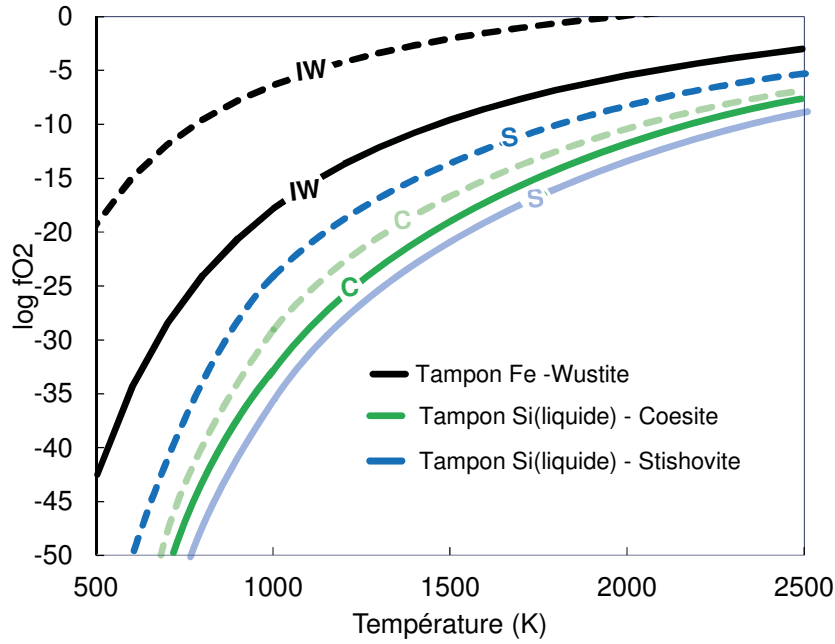


Figure 3-8 : Les Tampons IW, Si(liquide) – coésite et Si(liquide) – stishovite à 5 GPa (trait plein) et 26 GPa (trait pointillés). Le tampon coésite à 26 GPa et le tampon stishovite à 26 GPa sont mis en clair car ils sont fictifs (coésite n'existe pas à 26 GPa et stishovite n'existe pas à 5 GPa).

3.2. fO_2 INTRINSEQUE DES EXPERIENCES

3.2.1. CALCUL DE fO_2

En nous basant sur tous les calculs passés en revue dans les paragraphes précédents, nous avons calculé les fugacités d'oxygène intrinsèques de chacune de nos expériences. Cela repose sur fait que nos échantillons sont à l'équilibre thermodynamique, point approfondi notamment dans le Chapitre 4.

Nous avons calculé la fO_2 absolue de tous nos échantillons avec l'équation suivante :

$$[3.20] \quad fO_2 = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)}$$

Comme nous l'avons expliqué plus haut, nous calculons ici l' a_{Si} de l'alliage et nous fixons $a_{SiO_2} = 1$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Calcul de fO_2 intrinsèque absolue de tous les échantillons de cette étude à partir de l'équilibre Si-SiO₂. ΔIW est la fO_2 absolue, exprimée par rapport au tampon IW, c'est-à-dire calculé aux mêmes conditions P-T. Les enthalpies, entropies et volumes utilisés dans le calcul sont donnés en Annexe.

Run	T(K)	P(bar)	ΔG°	a(SiO ₂)	X(Si)	γ (Si)	a(Si)	fO_2 (absolue)	ΔIW (Si-SiO ₂)
1082	2023	50000	488974	1	3.1E-01	1.2E-01	3.7E-02	6.4E-12	-5.7
1083	1883	50000	516479	1	3.5E-01	1.9E-01	6.5E-02	7.2E-14	-6.7
1083-b	1883	50000	516479	1	3.6E-01	1.6E-01	5.8E-02	8.1E-14	-6.7
1093	1953	50000	502706	1	2.6E-01	1.5E-01	3.9E-02	9.1E-13	-6.1
1133	1963	50000	500741	1	2.0E-01	9.2E-02	1.9E-02	2.5E-12	-5.7
1135	1923	50000	509015	1	2.8E-01	1.2E-01	3.3E-02	4.5E-13	-6.2
1136	1913	50000	510571	1	7.1E-02	7.7E-02	5.5E-03	2.1E-12	-5.5
1137	1973	50000	498778	1	1.3E-04	9.0E-02	1.2E-05	5.4E-09	-2.4
1140	1973	50000	498778	1	5.5E-01	1.2E+00	6.9E-01	9.0E-14	-7.2
1141	1873	50000	518450	1	4.1E-01	2.5E-01	1.0E-01	3.3E-14	-7.0
1143	1873	50000	518450	1	4.9E-01	5.1E-01	2.5E-01	1.4E-14	-7.4
1162	1923	50000	509015	1	5.9E-01	8.9E-01	5.3E-01	2.8E-14	-7.4
1165	1873	50000	518450	1	6.1E-01	1.0E+00	6.1E-01	5.7E-15	-7.8
1083-c	1883	50000	516479	1	3.6E-01	1.5E-01	5.4E-02	8.7E-14	-6.6
1093-b	1953	50000	502706	1	2.7E-01	1.3E-01	3.4E-02	1.1E-12	-6.0
1136-b	1913	50000	510571	1	6.8E-02	9.3E-02	6.3E-03	1.8E-12	-5.5
1178	1853	50000	522395	1	5.8E-01	9.1E-01	5.3E-01	3.6E-15	-7.8
1183	1993	50000	494854	1	7.5E-05	1.2E-01	9.2E-06	1.2E-08	-2.2
1184	1913	50000	510571	1	6.6E-01	2.4E+00	1.6E+00	7.2E-15	-7.9
1187	1858	50000	521409	1	7.0E-01	2.6E+00	1.8E+00	1.2E-15	-8.3
1188	1963	50000	500741	1	2.5E-01	7.2E-02	1.8E-02	2.6E-12	-5.7
1198	2073	50000	479194	1	6.5E-05	5.7E-02	3.7E-06	2.3E-07	-1.4
1207	2073	50000	479194	1	4.3E-02	1.1E-01	4.8E-03	1.8E-10	-4.5
1210	2073	50000	479194	1	1.6E-01	1.1E-01	1.8E-02	4.6E-11	-5.1
1211	2123	50000	469436	1	6.1E-02	8.0E-02	4.9E-03	5.8E-10	-4.3
1212	2123	50000	469436	1	1.3E-01	1.4E-01	1.8E-02	1.5E-10	-4.9
176A	2444	260000	347967	1	5.0E-04	4.4E-04	2.2E-07	1.7E-01	-2.1
180	2292	260000	374517	1	2.7E-01	1.9E-02	5.3E-03	5.5E-07	-7.2
195	2345	260000	365175	1	3.0E-01	8.9E-04	2.6E-04	2.8E-05	-5.6
197	2357	260000	363090	1	8.0E-04	1.7E-02	1.4E-05	6.5E-04	-4.3
198	2360	260000	362569	1	1.0E-03	4.7E-02	4.7E-05	2.0E-04	-4.8
205	2349	260000	364480	1	3.6E-01	4.9E-04	1.8E-04	4.4E-05	-5.4
1243	1973	50000	498778	1	7.7E-01	4.3E+00	3.3E+00	1.9E-14	-7.9
1245	1973	50000	498778	1	6.0E-01	1.0E+00	6.0E-01	1.0E-13	-7.2
1247	2023	50000	488974	1	5.4E-01	6.0E-01	3.3E-01	7.3E-13	-6.6
1261	2023	50000	488974	1	4.6E-01	4.9E-01	2.2E-01	1.1E-12	-6.4
1262	2023	50000	488974	1	6.8E-01	2.9E+00	2.0E+00	1.2E-13	-7.4
1263	2033	50000	486981	1	4.8E-01	4.9E-01	2.4E-01	1.3E-12	-6.4

Nous avons également calculé la fO_2 relative au tampon IW grâce à l'équation suivante. Nous calculons ici l' a_{FeO} de l'alliage et nous mesurons la X_{FeO} dans le silicate.

$$[3.21] \quad \Delta IW = 2 \log \frac{a_{FeO}}{a_{Fe}}$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Calcul de fO_2 intrinsèque relative au tampon IW de tous les échantillons de cette étude.

Run	T(K)	P(bar)	X(FeO)	γ (FeO)	a(FeO)	X(Fe)	γ Fe	aFe	ΔIW
1082	2023	50000	1.8E-03	1.7	3.1E-03	6.4E-01	5.1E-01	3.2E-01	-4.0
1083	1883	50000	2.2E-03	1.7	3.8E-03	5.7E-01	3.3E-01	1.9E-01	-3.4
1083-b	1883	50000	1.8E-03	1.7	3.1E-03	5.8E-01	3.6E-01	2.1E-01	-3.7
1093	1953	50000	1.8E-03	1.7	3.0E-03	6.0E-01	4.3E-01	2.6E-01	-3.9
1133	1963	50000	3.5E-03	1.7	6.0E-03	6.5E-01	6.0E-01	3.8E-01	-3.6
1135	1923	50000	2.1E-03	1.7	3.6E-03	6.2E-01	4.7E-01	2.9E-01	-3.8
1136	1913	50000	5.6E-03	1.7	9.5E-03	6.7E-01	6.3E-01	4.2E-01	-3.3
1137	1973	50000	9.2E-02	1.7	1.6E-01	6.6E-01	6.8E-01	4.5E-01	-0.9
1140	1973	50000	2.6E-03	1.7	4.4E-03	3.6E-01	4.1E-02	1.4E-02	-1.0
1141	1873	50000	1.5E-03	1.7	2.6E-03	5.2E-01	2.6E-01	1.3E-01	-3.4
1143	1873	50000	2.1E-03	1.7	3.6E-03	4.5E-01	1.3E-01	5.7E-02	-2.4
1162	1923	50000	8.4E-04	1.7	1.4E-03	3.7E-01	5.9E-02	2.2E-02	-2.4
1165	1873	50000	9.8E-04	1.7	1.7E-03	3.5E-01	4.5E-02	1.6E-02	-2.0
1083-c	1883	50000	1.1E-03	1.7	1.9E-03	5.8E-01	3.8E-01	2.2E-01	-4.1
1093-b	1953	50000	2.3E-03	1.7	3.8E-03	6.1E-01	4.8E-01	2.9E-01	-3.8
1136-b	1913	50000	5.2E-03	1.7	8.8E-03	6.4E-01	5.9E-01	3.8E-01	-3.3
1178	1853	50000	2.4E-04	1.7	4.0E-04	3.8E-01	5.2E-02	2.0E-02	-3.4
1183	1993	50000	7.6E-02	1.7	1.3E-01	6.3E-01	5.0E-01	3.1E-01	-0.8
1184	1913	50000	7.8E-04	1.7	1.3E-03	2.6E-01	9.1E-03	2.4E-03	-0.5
1187	1858	50000	1.7E-03	1.7	2.8E-03	2.6E-01	8.5E-03	2.2E-03	0.2
1188	1963	50000	2.1E-03	1.7	3.6E-03	6.7E-01	6.3E-01	4.2E-01	-4.1
1198	2073	50000	1.0E-01	1.7	1.7E-01	7.5E-01	7.0E-01	5.3E-01	-1.0
1207	2073	50000	3.6E-03	1.7	6.0E-03	6.6E-01	5.4E-01	3.6E-01	-3.5
1210	2073	50000	2.0E-03	1.7	3.4E-03	6.6E-01	5.8E-01	3.8E-01	-4.1
1211	2123	50000	4.6E-03	1.7	7.8E-03	7.2E-01	6.5E-01	4.6E-01	-3.5
1212	2123	50000	3.5E-03	1.7	5.9E-03	6.4E-01	5.4E-01	3.5E-01	-3.5
176A	2444	260000	3.3E-04	1.7	5.5E-04	6.1E-01	1.9E+00	1.1E+00	-6.6
180	2292	260000	pas silicate	1.7	-	4.5E-01	2.9E+01	1.3E+01	-
195	2345	260000	1.5E-03	1.7	2.5E-03	4.8E-01	1.8E+00	8.9E-01	-5.1
197	2357	260000	3.6E-03	1.7	6.1E-03	5.2E-01	2.8E+01	1.4E+01	-6.7
198	2360	260000	4.2E-03	1.7	7.1E-03	4.2E-01	3.1E+01	1.3E+01	-6.5
205	2349	260000	7.3E-04	1.7	1.2E-03	4.8E-01	2.9E-01	1.4E-01	-4.1
1243	1973	50000	1.3E-03	1.7	2.2E-03	1.9E-01	2.7E-01	5.2E-02	-2.7
1245	1973	50000	1.4E-03	1.7	2.3E-03	3.7E-01	5.3E-02	1.9E-02	-1.8
1247	2023	50000	1.2E-03	1.7	2.1E-03	4.3E-01	1.2E-01	5.1E-02	-2.8
1261	2023	50000	1.1E-03	1.7	1.9E-03	4.6E-01	3.3E-01	1.5E-01	-3.8
1262	2023	50000	2.3E-04	1.7	3.9E-04	2.8E-01	8.4E-03	2.3E-03	-1.6
1263	2033	50000	3.2E-04	1.7	5.4E-04	4.3E-01	2.4E-01	1.0E-01	-4.6

Enfin, afin d'avoir un autre point de comparaison, nous avons calculé les fO_2 de nos échantillons en retournant le calcul proposé dans Pringle et al. (2013), qui est basé à la fois

sur l'équilibre Fe-FeO et Si-SiO₂, et qui utilise des paramétrisations d'expériences recueillies dans la littérature afin de contraindre la thermodynamique. Le calcul est le suivant :

$$[3.22] \Delta IW = a + \frac{b}{T} + c \cdot \frac{P}{T} + d \cdot (Nbo/t) - \log(X_{SiO_2}) - \log \frac{\gamma_{Si}}{(\gamma_{Fe})^2} - \log X_{Si}$$

Les paramètres a, b, c et d sont donnés dans Pringle et al., (2013). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Calcul de fO_2 intrinsèque relative au tampon IW de tous les échantillons de cette étude.

Run	T (K)	P (GPa)	Nbo/t	X(SiO2)silicate	X(Si) metal	γ (Si) metal	γ (Fe) metal	$\Delta IW(Pr)$
1082	2023	5	0.7	6.9E-01	3.1E-01	1.2E-01	5.1E-01	-5.5
1083	1883	5	1.0	5.8E-01	3.5E-01	1.9E-01	3.3E-01	-6.4
1083-b	1883	5	1.0	6.0E-01	3.6E-01	1.6E-01	3.6E-01	-6.2
1093	1953	5	0.9	6.1E-01	2.6E-01	1.5E-01	4.3E-01	-5.7
1133	1963	5	1.3	5.7E-01	2.0E-01	9.2E-02	6.0E-01	-5.0
1135	1923	5	1.0	6.2E-01	2.8E-01	1.2E-01	4.7E-01	-5.7
1136	1913	5	0.8	6.4E-01	7.1E-02	7.7E-02	6.3E-01	-4.7
1137	1973	5	1.6	5.0E-01	1.3E-04	9.0E-02	6.8E-01	-1.5
1140	1973	5	1.0	6.1E-01	5.5E-01	1.2E+00	4.1E-02	-9.0
1141	1873	5	1.1	6.2E-01	4.1E-01	2.5E-01	2.6E-01	-6.8
1143	1873	5	0.7	5.7E-01	4.9E-01	5.1E-01	1.3E-01	-7.9
1162	1923	5	1.3	5.6E-01	5.9E-01	8.9E-01	5.9E-02	-8.6
1165	1873	5	1.2	5.2E-01	6.1E-01	1.0E+00	4.5E-02	-9.0
1083-c	1883	5	1.0	5.0E-01	3.6E-01	1.5E-01	3.8E-01	-6.1
1093-b	1953	5	0.9	5.6E-01	2.7E-01	1.3E-01	4.8E-01	-5.5
1136-b	1913	5	0.8	6.5E-01	6.8E-02	9.3E-02	5.9E-01	-4.8
1178	1853	5	1.2	4.8E-01	5.8E-01	9.1E-01	5.2E-02	-8.8
1183	1993	5	1.0	4.7E-01	7.5E-05	1.2E-01	5.0E-01	-1.7
1184	1913	5	1.0	5.2E-01	6.6E-01	2.4E+00	9.1E-03	-10.7
1187	1858	5	123.9	7.3E-03	7.0E-01	2.6E+00	8.5E-03	19.8
1188	1963	5	1.1	3.7E-01	2.5E-01	7.2E-02	6.3E-01	-4.8
1198	2073	5	1.2	3.8E-01	6.5E-05	5.7E-02	7.0E-01	-0.7
1207	2073	5	0.8	5.9E-01	4.3E-02	1.1E-01	5.4E-01	-4.3
1210	2073	5	1.4	3.2E-01	1.6E-01	1.1E-01	5.8E-01	-4.4
1211	2123	5	0.8	5.3E-01	6.1E-02	8.0E-02	6.5E-01	-4.0
1212	2123	5	1.0	5.8E-01	1.3E-01	1.4E-01	5.4E-01	-4.7
176A	2444	26	1.8	6.6E-01	5.0E-04	4.4E-04	1.9E+00	-0.1
180	2292	26	pas silicate	pas silicate	2.7E-01	1.9E-02	2.9E+01	-
195	2345	26			6.5E-01	3.0E-01	8.9E-04	1.8E+00
197	2357	26	1.9	6.3E-01	8.0E-04	1.7E-02	2.8E+01	0.4
198	2360	26	1.8	6.8E-01	1.0E-03	4.7E-02	3.1E+01	-0.1
205	2349	26	1.9	4.7E-01	3.6E-01	4.9E-04	2.9E-01	-4.6
1243	1973	5	1.2	5.0E-01	7.7E-01	4.3E+00	2.7E-01	-7.9
1245	1973	5	1.2	5.4E-01	6.0E-01	1.0E+00	5.3E-02	-8.6
1247	2023	5	1.3	5.4E-01	5.4E-01	6.0E-01	1.2E-01	-7.4
1261	2023	5	1.3	5.3E-01	4.6E-01	4.9E-01	3.3E-01	-6.4
1262	2023	5	1.1	5.4E-01	6.8E-01	2.9E+00	8.4E-03	-10.6
1263	2033	5	1.2	5.4E-01	4.8E-01	4.9E-01	2.4E-01	-6.7

3.2.2. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS SELON LES DEUX METHODES

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus avec les différentes méthodes et tenter d'expliquer les observations.

La Figure 3-8 compare les fO_2 obtenues avec le calcul absolu obtenu à partir de Si-SiO₂, avec les fO_2 relatives à IW. Les valeurs sont incohérentes entre les deux méthodes, et cela d'autant plus que les échantillons sont réduits. Autours de IW, le pourcentage de silicium dans l'alliage métallique est extrêmement faible, le calcul Si-SiO₂ n'est donc pas fiable. Au contraire en dessous de IW-4, les échantillons ne contiennent quasiment pas de FeO ce qui rend le calcul IW peu fiable. Par exemple, le calcul IW donne des fO_2 relativement oxydantes (autours de IW) pour des échantillons présentant des évidences de conditions ultra-réductrices, comme un fort taux de silicium dans l'alliage. Ce phénomène a déjà été observé dans les études expérimentales de Rose-Weston et al. (2009) et Berthet et al. (2009).

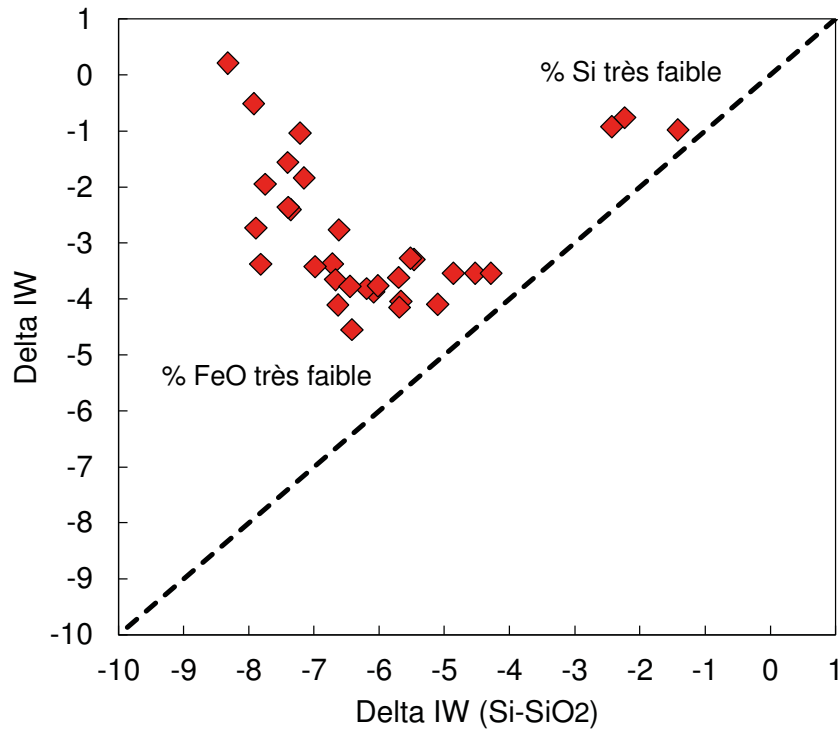


Figure 3-8: Comparaison des fO_2 obtenues à partir de l'équilibre Si-SiO₂ et des fO_2 obtenues directement relatives au tampon IW dans tous les échantillons synthétisés à 5 GPa.

Dans la Figure 3-9 nous comparons les fO_2 obtenues avec le calcul absolu obtenu à partir de Si-SiO₂, avec les fO_2 relatives obtenues selon la méthode proposée par Pringle et al. (2013). Les résultats sont cohérents entre les deux méthodes. On observe néanmoins une déviation par rapport à la droite 1:1 en conditions extrêmement réduites, qui peuvent être

attribuées au fait que les échantillons concernés contiennent un silicate riche en S^{2-} , ce qui perturbe le calcul du nbo/t.

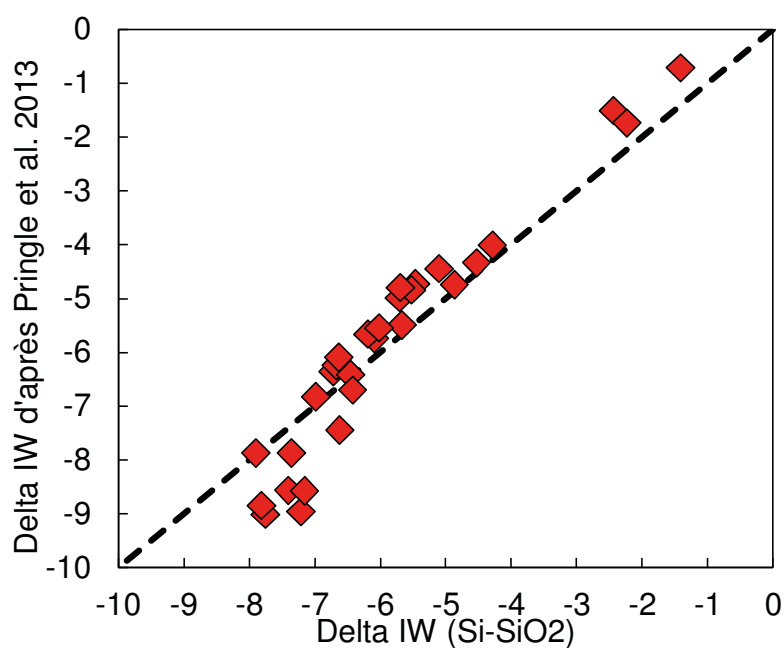


Figure 3-9 : Comparaison des fO_2 obtenues à partir de l'équilibre Si-SiO₂ et des fO_2 obtenues selon la méthode proposée par Pringle et al. (2013).

Pour conclure, nous exploiterons donc par la suite les fO_2 Si-SiO₂ pour les échantillons très réduits (la quasi-totalité de nos échantillons) et les fO_2 IW pour les quelques échantillons autour de IW.

CHAPITRE 4 : PARTAGE ENSTATITE – LIQUIDE SILICATE EN CONDITIONS REDUCTRICES

1. OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'enstatite précipite tardivement lors du refroidissement de la nébuleuse solaire. Ce minéral est pourtant répandu à travers les objets primitifs. L'enstatite est effectivement présente dans de nombreux chondres où elle constitue des couronnes autour de noyaux précurseurs composés d'olivines (Libourel et al., 2006 ; Ruzicka, 2012 ; Marrocchi & Libourel, 2013). L'enstatite pourrait être le produit de la réaction olivine + $\text{SiO}_{\text{vapeur}} \rightarrow \text{enstatite}$ » (Libourel et al., 2006; Fitoussi et al., 2009) et serait ainsi étroitement liée à la problématique de la variation du rapport Mg/Si à travers les objets du système solaire.

De plus, l'enstatite (MgSiO_3) est le principal minéral des chondrites à enstatites. En conditions réductrices ($< \text{IW}-1.5$), l'enstatite et le quartz constituent l'assemblage stable avec un matériau chondritique, au détriment de l'olivine qui requiert des conditions plus oxydantes (Berthet et al., 2009). Plusieurs arguments, tel que de nombreux isotopes communs et un état rédox semblable lors de l'équilibre métal-silicate, suggèrent que les chondrites à enstatites soient un important composant de la Terre (Javoy et al., 2010), ou aient été créées dans le même environnement (Weisberg & Kimura, 2012) que notre planète (réservoir isotopique similaire, conditions réductrices du système solaire interne).

Enfin, les analyses spectrales des astéroïdes révèlent une composition riche en orthopyroxènes. La cristallisation d'enstatite a dû être un processus répandu lors du refroidissement des planétésimaux précurseurs aux planètes telluriques.

La littérature contient pour l'instant assez peu d'études consacrées à l'analyse des enstatites dans les matériaux extraterrestres. La principale raison à cela est que ce minéral se fait souvent voler la vedette par les minéraux du manteau terrestre. Pourtant les REE sont moins incompatibles dans l'enstatite que dans l'olivine, ce qui rend leur analyse dans les matériaux naturels potentiellement aisée. Afin d'interpréter les compositions en éléments traces des objets extra-terrestres, et modéliser l'évolution chimique des planétésimaux, il est donc primordial de

connaître précisément le comportement des éléments traces dans les enstatites et dans une gamme de fO_2 couvrant toutes les possibilités rédox du système solaire.

Dans ce chapitre nous établissons une banque de coefficients de partage enstatite-liquide silicaté couvrant une gamme de fO_2 jusqu'alors inexplorée : de IW à IW-8. Afin de tester la robustesse de nos résultats expérimentaux et de comprendre la relation fO_2 – valence des éléments – coefficients de partage, nous mettons au point une nouvelle méthode de modélisation cristallographique des coefficients de partage. Nous décrivons ensuite précisément l'effet de la fO_2 sur chacun des éléments univalents et multivalents et nous proposons un proxy rédox basé sur le comportement des éléments multivalent Cr et V. Nous terminons enfin par une étude de cas et utilisons notre proxy pour déterminer les conditions rédox dans lesquelles se sont formés les pyroxènes de chondres de type I et type II.

2. « EXPERIMENTAL STUDY OF TRACE ELEMENTS PARTITIONING
BETWEEN ENSTATITE AND MELT IN ENSTATITE CHONDRITES
AT LOW OXYGEN FUGACITY AND 5 GPA ». *ARTICLE PUBLIÉ DANS
GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA.*



Experimental study of trace element partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacities and 5 GPa

Camille Cartier^{a,b,c,*}, Tahar Hammouda^{a,b,c}, Régis Doucelance^{a,b,c},
Maud Boyet^{a,b,c}, Jean-Luc Devidal^{a,b,c}, Bertrand Moine^{b,c,d}

^a Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b CNRS, UMR 6524, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France

^c IRD, R 163, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France

^d Département de Géologie, Université Jean Monnet, 23 rue du Dr. P. Michelon, 42023 Saint-Etienne, Cedex 02, France

Received 27 March 2013; accepted in revised form 6 January 2014; Available online 19 January 2014

Abstract

In order to investigate the influence of very reducing conditions, we report enstatite-melt trace element partition coefficients (D) obtained on enstatite chondrite material at 5 GPa and under oxygen fugacities (fO_2) ranging between 0.8 and 8.2 log units below the iron–wustite (IW) buffer. Experiments were conducted in a multianvil apparatus between 1580 and 1850 °C, using doped (Sc, V, REE, HFSE, U, Th) starting materials. We used a two-site lattice strain model and a Monte-Carlo-type approach to model experimentally determined partition coefficient data. The model can fit our partitioning data, i.e. trace elements repartition in enstatite, which provides evidence for the attainment of equilibrium in our experiments. The precision on the lattice strain model parameters obtained from modelling does not enable determination of the influence of intensive parameters on crystal chemical partitioning, within our range of conditions (fO_2 , P, T, composition). We document the effect of variable oxygen fugacity on the partitioning of multivalent elements. Cr and V, which are trivalent in the pyroxene at around IW – 1 are reduced to 2+ state with increasingly reducing conditions, thus affecting their partition coefficients. In our range of redox conditions Ti is always present as a mixture between 4+ and 3+ states. However the Ti^{3+} – Ti^{4+} ratio increases strongly with increasingly reducing conditions. Moreover in highly reducing conditions, Nb and Ta, that usually are pentavalent in magmatic systems, appear to be reduced to lower valence species, which may be Nb^{2+} and Ta^{3+} . We propose a new proxy for fO_2 based on $D(Cr)/D(V)$. Our new data extend the redox range covered by previous studies and allows this proxy to be used in the whole range of redox conditions of the solar system objects. We selected trace-element literature data of six chondrules on the criterion of their equilibrium. Applying the proxy to opx-matrix systems, we estimated that three type I chondrules have equilibrated at IW – 7 ± 1 , one type I chondrule at IW – 4 ± 1 , and two type II chondrules at IW + 3 ± 1 . This first accurate estimation of enstatite-melt fO_2 for type I chondrules is very close to CAI values.

© 2014 Published by Elsevier Ltd.

1. INTRODUCTION

Mineral-melt partition coefficients (D) are used to model partial melting and crystallization processes. A substantial trace element D database is available in the literature, which mainly concerns conditions matching those of the modern

* Corresponding author at: Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France. Tel.: +33 473346891.

E-mail address: C.Cartier@opgc.univ-bpclermont.fr (C. Cartier).

terrestrial mantle. The behavior of trace elements is less known for more reduced conditions, relevant to some planetesimals, which are significantly more reduced than the present day terrestrial mantle (e.g. acapulcoites, lodranites, enstatite chondrites, Fig. 1). Since the different groups of chondrites are formed under different redox conditions, it is crucial to understand if the nature of the material involved in Earth's accretion is a critical parameter to model the partitioning of trace elements caused by early melting events. A very early differentiation (<30 Ma after the first solids formed in the solar system) of the silicate Earth has been invoked to explain the small variations of the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios measured between terrestrial samples and chondrites (Boyett and Carlson, 2005). The terrestrial mantle at this stage should have been more reduced than today since accretion models usually consider initially reduced material and progressive oxidation due to core separation, and late veneer arrival (Wade and Wood, 2005; Albarède, 2009).

There are lines of evidence that suggest that enstatite chondrites (EC), which are the most reduced undifferentiated extraterrestrial material, may have played a major role in Earth's accretion (Javoy et al., 2010). Firstly, EC (together with CI carbonaceous chondrites) are the only meteorite group that falls on the oxygen isotope terrestrial fractionation line (Clayton, 1993), suggesting a genetic link between the parent bodies. This chemical similarity between the Earth and EC is also observed for other isotopes: nitrogen (Javoy et al., 1984), molybdenum and ruthenium (Dauphas et al., 2004), osmium (Meisel et al., 1996), radiogenic ^{53}Cr and non-radiogenic ^{54}Cr (Trinquier et al., 2007) and titanium (Trinquier et al., 2009). In addition, the presence of a large Fe(Ni) metallic core suggests accretion of primitive material containing a large proportion of metal, i.e. a high Fe-FeO ratio corresponding to reduced material, possibly with enstatite chondrite characteristics. Secondly, the

segregation of the core has to occur under reducing conditions. This step may have occurred either at high pressure in an already large Earth, or simultaneously in several small bodies before they accreted. In this paper we do not want to impose the view that the Earth's starting material is an enstatite chondrite. Recent results obtained on Si isotopes refute or at least question this assumption (Fitoussi and Bourdon, 2012; Savage and Moynier, 2013). However the study of these objects and their conditions of evolution requires accurate knowledge of the influence of redox conditions in the history of the Solar system. The early Solar system experienced an extremely wide range of redox conditions (Grossman et al., 2008), with CAIs (calcium aluminium rich inclusions) and EC representing the most reduced witnesses. Enstatite chondrites could have undergone oxygen fugacities well below $\text{IW} - 3$ (Larimer and Buseck, 1974; Brett and Sato, 1984) and fassaite in CAIs corresponds to an intrinsic $f\text{O}_2$ of $\text{IW} - 6.8$ (Grossman et al., 2008). Our aim is to study mineral-melt partitioning at a wide range of oxygen fugacities down to $\text{IW} - 8$.

Here we report first experimental determination of pyroxene-melt partition coefficients of Sc, V, Cr, Mn and Y, rare earth elements (REE), high field strength elements (HFSE), U and Th at very reducing conditions. Experiments were performed at 5 GPa and for a large range of redox conditions, from around 1 down to 8 log units below the iron-wustite (IW) buffer. Our newly obtained D values will be used to provide new estimates of the redox conditions prevailing during opx-melt equilibration in chondrules.

2. METHODS

2.1. Starting material

Starting material consists of natural equilibrated EC Hvittis (EL6, see the composition given by Rubin, 1983,

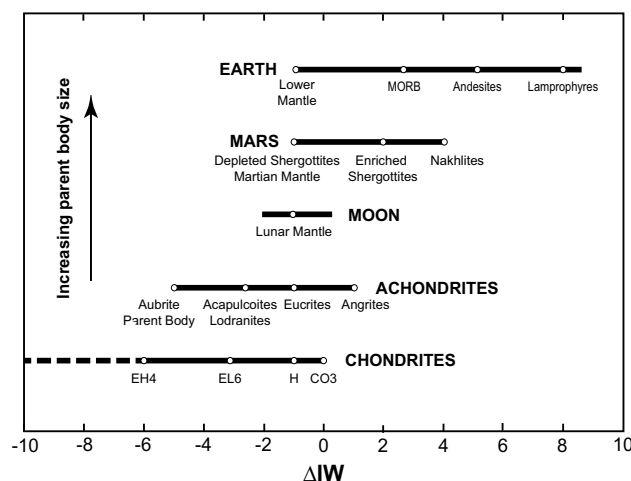


Fig. 1. Intrinsic oxygen fugacity of various objects of the Solar system, relative to iron-wustite (IW) equilibrium. Aubrite, Eucrite, Angrite, Lunar and Martian values after Wadhwa (2001). Terrestrial $f\text{O}_2$ values are taken from Carmichael (1991) and Frost and McCammon (2008). Lodranites and Acapulcoites $f\text{O}_2$ s were calculated using Williams (1971) method on Lodranites data from Zipfel et al. (1995) and Acapulcoites data from Papike et al. (1995). CO3 (carbonaceous), H (ordinary) and EL6 (enstatite) chondrite $f\text{O}_2$ values are from Brett and Sato (1984). EH4 enstatite chondrite point is from McCoy et al. (1999). Thick dashed line connects enstatite chondrite values to Larimer and Buseck (1974) estimate, which is below $\text{IW} - 10$.

Table 1
Hvittis major composition, in wt.% (Rubin, 1983).

	wt. %
SiO ₂	42.1
MgO	25.5
Al ₂ O ₃	1.27
CaO	0.89
Na ₂ O	0.47
K ₂ O	0.04
Fe	25.9
Ni	1.67
Co	0.13
S	2.06
Cr	0.21
Mn	0.12
Ti	0.02
P	0.11
C	0.4
N	0.03
Total	100.92

in Table 1) that was ground and subsequently doped with trace elements at the level of approximately 200 ppm each of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, U, Th, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta and V. Doping was achieved with a mixture of Sc, V, REE, HFSE, U and Th oxides dissolved in nitric acid and/or hydrofluoric acid. Different amounts of metallic Si powder (0–50 wt.%) were also added to the starting material to vary the sample intrinsic oxygen fugacity.

2.2. Experimental procedure

All experiments were performed at 5 GPa. Working in these conditions produces partition coefficients that can be used in magma ocean models, as well as in small body differentiation models. Starting mixtures were loaded in graphite capsules closed by a graphite lid. All experiments were run in the multianvil press at Laboratoire Magmas et Volcans (LMV), following the procedure described in Hammouda (2003). We used 18/11 and 14/8 (samples 1178 and 1183) assemblies (the first figure corresponds to octahedron edge length, the second figure corresponds to the carbide anvil truncation length). We used Cr-doped MgO octaedra as pressure transmitting medium, stepped LaCrO₃ furnaces and ZrO₂ insulating sleeves. Temperature was monitored using W₅Re₉₅/W₂₆Re₇₄ type C thermocouples, with no correction for pressure effect on the electromotive force (e.m.f.). In case thermocouple was lost, temperature was determined using power/temperature relation determined in previous experiments. Capsule length was 2 mm resulting in a temperature gradient of less than 50° in the investigated range (Hammouda et al., 2010). Runs were conducted by first increasing the pressure to 5 GPa. The samples were then heated (~100 degrees per minute) to the desired temperature (1580–1850 °C). Run duration at high temperature ranged between 2 and 8 h. As will be discussed later, textural and chemical criteria confirmed achievement of equilibrium in the sample.

Samples were quenched by switching off the electrical power resulting in quench rates of several hundreds of degrees per second. Then, the samples were decompressed in 10 h. Details on run conditions are reported in Table 2.

2.3. Analyses

Recovered charges were mounted in epoxy and subsequently ground and polished to 1/4 µm grit using diamond suspension in pure ethanol. Phase identification was performed using the LMV scanning electron microscope (JEOL JSM-5910LV) and back-scattered electron images were taken at this moment.

2.3.1. Major and minor elements

Quantitative analyses were achieved with the LMV electron microprobe CAMECA SX100, using an accelerating voltage of 15 kV, a beam current of 15 nA (except for the silicate glass for which we used 4 nA). For the quenched silicate glasses and the metallic alloys, the beam was defocused to 5–20 µm. A focused beam was used for the crystals. Oxygen concentrations of most glasses and few enstatite grains were measured with the electron microprobe using a PC1 crystal with counting time of 15 s on peak. Otherwise, when not measured, oxygen was estimated according to oxide stoichiometry (Table 3). The standards were natural minerals and synthetic oxides for silicates (Si, Ca: wollastonite; Mg: Forsterite; Al: Al₂O₃; Fe: Fayalite; Na: Albite; K: Orthoclase; Ti, Mn: MnTiO₃; Cr: Cr₂O₃; Ni: NiO), pyrite for Fe and S in sulfides, pure metal (Fe, Mn, Si, Mg, Ni, Cr) for metallic alloys, and andradite (Ca₃Fe₂Si₃O₁₂) for oxygen. In glasses, deficit to 100% total was attributed to dissolution of carbon from the graphite capsule in the melt (see Table 3). However this estimation is a maximum because we did not consider the contribution of the doped trace elements to the deficit of the total (approximately 0.5% in the bulk run).

2.3.2. Trace elements

Trace element concentrations in the different phases were determined using an Agilent 7500-cs induced coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) coupled with a Resonetics M-50 laser. The laser was operated at 193 nm wavelength with 6 mJ energy, and 2 Hz pulse frequency. Laser spot size was 15–20 µm for enstatites and 15–33 µm for silicate melt. Ablation duration was usually about 80 s and was done in a pure He atmosphere. The analyte was carried to the ICP torch by a gas mixture wherein N₂ + Ar were added to He. We used the following gas flows: He, 750 ml/min; N₂, 4 ml/min; Ar nebulizer gas, 0.88 l/min; Ar cool gas, 15 l/min; Ar auxiliary gas, 1 L/min. Plasma power was 1350 W. NIST 610 glass standard (values from Gagnon et al., 2008) was used for signal calibration. Enstatite and glass analyses were normalized using SiO₂ and CaO concentrations, respectively, using values that were previously determined by electron microprobe. NIST 612 and BCR glasses were used as checks for accuracy. The two reference materials were analyzed at every laser ICP-MS session (two analyses every fifteen spots, among seven

Table 2

Experimental conditions and run results.

Run	Si added wt. %	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (°C)	Duration (h)	ΔIW ^b	Result ^c
1183	0	5	1720*	2.3	−0.8	Liq (17), opx (55), met (20), sulf (6)
1137	0	5	1700*	3	−0.9	Liq (1), opx (71), met (26), sulf (2)
1212	5	5	1850*	3	−5.3	Liq (22), opx (48), met (27), sulf (3)
1210	5	5	1800*	2	−5.5	Liq (38), opx (32), met (28), sulf (3)
1133	10	5	1690	3.5	−6.1	Liq (65), opx (8), met (27), sulf (0.6)
1093b	10	5	1680	4	−6.4	Liq (8), opx (55), met (26), sulf (3), coes (7)
1135	5	5	1650	2.5	−6.6	Liq (8), opx (53), met (29), sulf (5)
1083c	10	5	1610	8	−7.0	Liq (10), opx (57), met (29), sulf (5), coes (3)
1141	30	5	1600	3	−7.4	Liq (65), opx (5), met (30)
1178	50 ^a	5	1580*	2	−8.2	Liq (25), opx (18), met (30), coes (27)

Liq = Silicate melt; opx = orthopyroxene; met = metallic alloy; sulf = liquid sulfide; coes = coesite.

* Temperature monitored via a power/temperature relationship established from similar experiments with thermocouple.

^a In this experiment 5% FeS was added to the final mix.^b Oxygen fugacity calculated from Fe–FeO equilibrium for the two more oxidized experiments (1183 and 1137), and from Si–SiO₂ equilibrium for all other experiments (see text for detail).^c Phase proportions expressed in percent.

sessions). We compare these analyses with the reference concentrations given in [Gagnon et al. \(2008\)](#). The results are reported in [Table 4](#), together with the measured value/accepted value. Our measurements are in good agreement with [Gagnon et al. \(2008\)](#) values, the deviation being always less than 20%. Trace-element reduction was done with the GLITTER software ([Van Achteberg et al., 2001](#)). Detection limits (as determined from counting statistic on the samples) were <1 ppm for all elements.

2.4. Oxygen fugacity determination

Sample intrinsic *f*O₂ values were determined using the composition of co-existing metallic alloy and silicate liquid compositions as follow:

For our two most oxidized runs (1183 and 1137) we used the formula:

$$\log fO_2(\Delta IW) = 2 \times \log \left(\frac{a_{FeO}^{sil}}{a_{Fe}^{met}} \right), \quad (1)$$

where

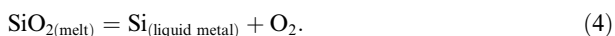
$$a_{FeO} = X_{FeO} \cdot \gamma_{FeO}, \quad (2)$$

and

$$a_{Fe} = X_{Fe} \cdot \gamma_{Fe}. \quad (3)$$

For our oxygen fugacity estimation we adopted $\gamma_{FeO} = 1.7$ as proposed by [Holzheid et al., 1997](#) and we calculated γ_{Fe} for every metal composition with the “metal activity calculator” provided by the Oxford petrology group.

In all the other runs the FeO content of the silicate melt is lower than 1%, resulting in poor accuracy for FeO activity in the silicate melt. Thus we used the following equilibrium to calculate *f*O₂:



Silicon activity into the metallic phase is given by

$$a_{Si} = X_{Si} \cdot \gamma_{Si}, \quad (5)$$

where X_{Si} is the Si molar content of the metal and γ_{Si} its activity coefficient. In order to calculate Si activity we used the activity coefficients in Fe–Si system given by [Hultgren et al. \(1973\)](#). In the same way, SiO₂ activity in silicate melt is given by:

$$a_{SiO_2} = X_{SiO_2} \cdot \gamma_{SiO_2}. \quad (6)$$

As SiO₂ is a dominant component of the melt, and coesite is present in some samples, we assume $a_{SiO_2} \approx 1$.

At equilibrium, we have:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}, \text{ with } K_{eq} = \frac{a_{Si} \cdot fO_2}{a_{SiO_2}}, \quad (7)$$

yielding

$$\Delta G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ + \int \Delta V dP = -RT \times \ln \frac{a_{Si} \cdot fO_2}{a_{SiO_2}}. \quad (8)$$

where ΔG° is the free energy change for reaction (8), R the gas constant, T the temperature, $\Delta_r H^\circ$ the enthalpy change of the reaction, $\Delta_r S^\circ$ the entropy change, ΔV the volume change and $^\circ$ the standard conditions.

We calculated $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ and ΔV using the compilation of [Robie and Hemmingway \(1995\)](#). Then we calculated intrinsic oxygen fugacity of the system as follows:

$$fO_2 = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \times \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}} \quad (9)$$

We express the oxygen fugacities relative to iron–wustite (IW) buffer as follows:

$$\log fO_{2(sample)} = \log fO_{2(IW)} + \Delta IW \quad (10)$$

where

$$\log fO_2(IW) = 6.57 - \frac{27215}{T(K)} + 0.055 \times \frac{P(\text{bar}) - 1}{T(K)} \quad (11)$$

*f*O₂ (IW) at low pressure is given by [Huebner \(1971\)](#). In all computations we assume that for our conditions (5 GPa), pressure effect on ΔV is negligible (see [Campbell et al., 2009](#)). The intrinsic oxygen fugacities of our run products are given in [Table 2](#).

Table 3
Major and minor electron microprobe mean compositions of enstatite, silicate melt and metal.

Run	1183	1137	1212	1210	1133	1093b	1135	1083c	1141	1178
Silicate Melt (wt.%)	Na = 6	Na = 2	Na = 4	Na = 4	Na = 3	Na = 5	Na = 4	Na = 4	Na = 4	Na = 4
Si	24.38	0.36	0.15	0.33	0.15	0.18	0.22	0.65	0.17	0.37
Ti	0.15	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01
Al	2.14	0.17	0.01	0.06	0.08	0.04	0.17	0.20	0.06	0.12
Cr	0.26	0.06	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01
Fe	7.89	0.62	0.34	0.08	0.08	0.03	0.08	0.06	0.03	0.04
Mn	0.19	0.04	0.01	0.06	0.04	0.02	0.06	0.06	0.03	0.01
Mg	15.36	0.34	0.09	0.18	0.17	0.16	1.00	1.07	0.13	1.11
Ca	1.98	0.08	0.09	0.06	0.06	0.09	0.44	0.39	0.07	0.12
Na	1.26	0.05	0.11	0.08	0.05	0.07	1.15	1.73	0.11	0.54
K	0.27	0.10	0.06	0.02	0.04	0.07	0.03	0.06	0.03	0.04
Ni	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.03	0.01
S	0.11	0.06	0.03	0.13	0.13	0.10	0.52	8.97	0.26	0.19
O	45.1	0.97	0.13	45.82	0.05	0.12	48.18*	0.69	0.28	3.93
Total	99.12	97.71	98.07	98.90	99.58	97.96	99.44	97.34	97.84	98.37
C ^a	0.88	2.29	1.93	1.10	0.42	2.04	–	2.66	2.16	1.63
Orthopyroxene (wt.%)	Na = 4	Na = 4	Na = 4	Na = 4	Na = 4	Na = 4	Na = 5	Na = 4	Na = 5	Na = 4
Si	26.61	0.11	0.24	0.06	0.27	0.1	0.22	0.24	0.23	0.11
Ti	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0	0.01
Al	0.52	0.01	0.10	0.09	0.05	0.03	0.11	0.04	0.25	0.03
Cr	0.18	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Fe	3.72	0.2	0.11	0.04	0.07	0.03	0.07	0.04	0.06	0.03
Mn	0.13	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01
Mg	21.13	0.15	0.15	0.20	0.15	0.13	0.22	0.25	0.42	0.07
Ca	0.38	0.01	0.05	0.05	0.05	0.03	0.12	0.04	0.12	0.02
Na	0.15	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01
K	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01
Ni	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
S	n.a.	n.a.	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.16	n.a.
O	47.03	0.23	0.3	0.20	0.46	0.18	48.39*	0.42	0.34	0.15
Total	99.9	100.87	99.28	99.30	100.56	100.22	101.19	99.48	100.77	100.05
Metal (wt.%)	Na = 3	Na = 2	Na = 4	Na = 4	Na = 3	Na = 3	Na = 4	Na = 4	Na = 2	Na = 4
Si	0.00	0.01	0.00	0.27	0.13	1.71	0.18	0.47	1.13	0.31
Ti	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Cr	0.11	0.01	0.01	0.07	0.09	0.03	0.02	0.08	0.09	0.03
Fe	83.26	1.45	0.47	0.61	0.58	0.70	0.45	1.11	0.75	0.92
Ni	5.25	0.90	1.51	0.24	0.23	0.14	0.10	0.65	0.46	0.07
S	2.97	0.95	2.37	0.19	0.34	0.07	0.08	0.35	0.05	0.05
O	0.20	0.04	0.02	0.00	0.00	0.32	0.01	0.07	0.01	0.02
Total	91.82	94.65	95.51	96.70	97.96	98.51	98.62	99.61	99.64	99.58
C ^a	8.18	5.35	4.49	3.30	2.04	1.49	1.38	0.39	0.36	0.42

Na = number of analyses.

* Oxygen calculated by stoichiometry by the microprobe.

^a Maximum carbon content calculated by difference from the total.

Table 4
Minor and trace element LA-ICP-MS mean compositions of enstatite and silicate melt in ppm.

Run	1183			1137			1212			1210			1133			1093b		
	Melt	Opx	σ	Melt	Opx	σ	Melt	Opx	σ	Melt	Opx	σ	Melt	Opx	σ	Melt	Opx	σ
Run	Na = 5			Na = 3			Na = 3			Na = 4			Na = 4			Na = 2		
	σ	Na	σ	σ	Na	σ	σ	Na	σ	σ	Na	σ	σ	Na	σ	σ	Na	σ
Sc	407	13	86	3	608	22	132	5	359	17	98	21	241	8	50	3	252	19
Ti	1133	37	120	5	2202	70	227	8	718	30	221	41	585	18	127	16	545	41
V	284	10	177	6	302	19	189	10	15	1	19	4	28	1	23	5	11	2
Cr	2313	72	1398	44	2738	199	1742	83	298	14	156	25	381	14	161	22	176	19
Mn	2058	63	1145	35	n.a.	–	n.a.	–	1576	106	917	118	1102	38	436	44	n.a.	–
Y	5	0.2	0.1	0.04	11	1	0.3	0.1	5.8	0.3	bdl	–	3	0.1	0.1	0.1	3	0.2
Zr	515	18	2	0.1	1203	53	4	0.2	576	36	4	2	260	8	2	0.6	505	38
Nb	427	16	0.3	0.1	986	59	1	0.1	0.8	0.3	bdl	–	2	0.1	2	0.6	0.5	0.1
La	526	20	0.3	0.1	1333	101	1	0.2	792	89	0.9	0.9	316	11	2	0.8	490	32
Ce	508	18	1	0	1234	95	2	0.2	491	24	1	0.5	241	8	1	0.6	255	16
Pr	471	18	1	0.1	1166	92	3	0.2	459	20	1.4	0.6	224	9	1	0.7	236	15
Nd	479	19	2	0.3	1182	92	4	0.4	473	22	2	1	231	8	1	0.6	243	14
Sm	478	17	3	0.3	1164	73	9	1	482	22	4	1	237	9	3	0.7	251	16
Eu	492	22	3	0.2	1207	97	9	1	499	22	2	1	248	10	2	0.6	265	16
Gd	465	16	5	0.3	1116	88	14	1	462	22	7	2	230	9	4	0.6	248	16
Tb	473	17	7	0.3	1133	84	18	1	467	21	10	2	236	9	4	0.5	253	17
Dy	467	20	9	1	1095	87	24	2	471	22	13	3	241	9	6	0.5	256	17
Ho	477	18	12	0.5	1113	78	28	2	480	21	17	4	248	10	7	0.7	266	17
Er	440	19	13	1	1012	82	31	2	441	20	18	4	230	9	8	1	246	14
Tm	443	16	16	1	1006	72	36	2	441	20	22	5	234	9	bdl	–	252	18
Yb	449	19	19	1	1009	72	42	3	444	20	25	6	239	9	12	0.9	262	19
Lu	455	17	22	1	1006	68	48	3	447	20	30	7	242	9	13	0.8	261	17
Hf	503	19	3	0.3	1247	90	8	1	498	29	5	2	256	10	3	0.9	290	21
Ta	422	14	0.2	0.03	1057	73	0.4	0.1	24	2	bdl	–	32	1	2	0.4	10	1
Th	589	21	bdl	–	1496	111	bdl	–	544	26	bdl	–	262	12	1	0.7	289	18
U	505	21	0.1	0.04	1254	120	0.2	0.1	477	24	bdl	–	244	12	1	0.5	255	19
Run	1135			1083c			1141		1178				NIST 610			NIST 612		
	Melt	Opx	σ	Melt	Opx	σ	Melt	Opx	σ	Melt	Opx	σ	Measured ^a	Ratio	Measured ^a	Ratio	Measured ^a	Ratio
													Gagnon et al. (2008)		Gagnon et al. (2008)		Gagnon et al. (2008)	
Sc	437	20	75	11	569	24	101	5	221	13	43	2	286	9	45	5	444	43
Ti	692	39	140	17	716	34	99	22	348	17	74	5	123	4	20	2	436	41
V	16	1	14	2	21	1	6	1	4	0.2	3	0.4	1	0.2	1	0.3	446	38
Cr	235	17	74	6	377	17	36	6	55	4	17	2	bdl	–	408	36	405	36
Mn	n.a.	–	n.a.	–	981	39	93	27	549	25	143	8	307	9	23	3	433.9	36
Y	5	0.2	0.1	0.04	10	0.5	0.4	0.2	3	0.2	118	17	4	0.1	0.1	0.02	453	38
Zr	523	17	3	2	1062	45	4	1	239	14	1	0.2	588	19	1	0.1	442	38

Nb	1	0.2	bdl	–	1	0.3	bdl	–	0.3	0.1	bdl	–	0.1	0.03	bdl	–	422	419	1.007	35	40	0.869	10.1	12.5	0.81
La	515	28	1	2	1032	51	bdl	–	244	10	0.5	0.4	570	20	0.1	0.04	461	457	1.008	37.9	35.8	1.058	24.1	24.7	0.976
Ce	450	29	1	1	938	44	2	2	222	8	0.5	0.5	343	12	bdl	–	452	448	1.009	38.5	38.7	0.995	49.9	53.3	0.925
Pr	415	28	1	1	879	44	1	0.4	206	8	1	0.3	320	12	0.2	0.05	434	430	1.01	36.7	37.2	0.989	6	6.7	0.896
Nd	427	30	2	2	908	50	2	1	215	8	1	0.5	330	12	0.4	0.1	435	431	1.009	35.9	35.9	0.999	26.4	28.9	0.912
Sm	439	29	3	2	910	41	3	1	222	9	2	1	336	12	1	0.2	454	451	1.008	38	38.1	0.998	6.06	6.59	0.919
Eu	453	34	2	2	971	47	1	1	235	10	1	0.2	349	14	0.2	0.1	466	461	1.01	37	35	1.058	1.91	1.97	0.968
Gd	427	27	4	2	876	42	6	1	215	9	3	1	329	11	2	0.2	447	444	1.008	38.1	36.7	1.039	5.96	6.71	0.889
Tb	436	29	6	2	876	41	7	0.4	221	8	4	0.3	337	12	2	0.2	447	443	1.009	38	36	1.064	0.91	1.02	0.894
Dy	438	36	8	3	859	40	9	1	227	8	5	0.5	338	13	3	0.3	430	427	1.008	36	36	0.991	5.55	6.44	0.862
Ho	453	33	10	3	864	39	12	1	233	9	6	0.5	349	12	4	0.5	453	449	1.009	39	38	1.024	1.13	1.27	0.889
Er	419	28	11	3	783	41	14	1	217	8	7	0.5	323	13	5	1	429	426	1.007	37	38	0.964	3.06	3.7	0.826
Tm	425	30	13	3	777	38	18	1	223	9	9	0.5	327	11	7	1	424	420	1.008	36	38	0.969	0.43	0.51	0.834
Yb	434	30	16	4	776	37	22	2	228	10	10	2	334	13	8	1	449	445	1.008	38.8	39.2	0.989	2.84	3.39	0.839
Lu	439	32	19	4	779	34	27	2	230	8	12	1	338	12	10	1	438	435	1.008	37	36.9	1.002	0.421	0.503	0.836
Hf	489	34	3	2	951	44	6	1	243	12	2	0.3	360	13	1	0.2	435	432	1.007	37	35	1.078	4.32	4.84	0.892
Ta	11	1	bdl	–	8	1	bdl	–	1	0.1	bdl	–	0.3	0.1	bdl	–	455	452	1.007	38	40	0.958	0.68	0.78	0.876
Th	513	39	1	2	1026	52	0.5	0.2	247	11	bdl	–	352	12	bdl	–	461.6	457.2	1.01	38	37	1.034	5.4	5.9	0.916
U	433	39	bdl	–	925	48	1	0.3	219	9	bdl	–	327	13	bdl	–	467.1	461.6	1.012	39	38	1.015	1.66	1.69	0.981

Na = number of analyses.

bdl = below detection limit.

n.a. = not analyzed.

 σ is the maximum between the standard deviation of the average and the analytical mean error.^a Mean value on six analytical sessions, during which every standard is analyzed 4 times (2 at the beginning, 2 at the end) for each batch of around 15 data.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

3.1. Phase assemblage

The following phases were observed: enstatite, coesite, quenched metallic alloy, quenched liquid sulfide and quenched silicate liquid (Fig. 2). The degree of partial melting varies from around 29% (1137) to 95% (1141). Bulk compositions with higher Si abundances have lower melting temperatures. Textures show that we reached equilibrium. Enstatite is homogeneous and euhedral, with crystal sizes from 5 μm to 200 μm . The metallic phase forms most of the time a large “core” at the center or on a side of the capsule (Fig. 2a), or some large drops, distributed throughout the sample (Fig. 2b). These textures have already been described in previous experimental studies (Corgne et al., 2008) and attest for the attainment of textural equilibrium. In addition, major element compositions of the phases are constant throughout the experimental samples and no zoning within individual grains is observed. Previous mineral-melt partitioning studies at high pressure (Pertermann and Hirschmann, 2003; Pertermann et al., 2004) have shown this is proof for equilibration.

3.2. Phase compositions

Major and minor element compositions of enstatite, silicate liquid and metallic alloy are given in Table 3 and illustrated in Fig. 3. With increasingly reducing conditions, the metal becomes richer in Si (up to 41.21 wt.%) and on the contrary becomes poorer in Fe (83 to 54 wt.%), S (3 to 0.03 wt.%) and C (8 to 0.4 wt.%). In the same way, pyroxene becomes poorer in Fe (4.50 to 0.04 wt.%), Mn (0.15 to 0.01 wt.%) and Cr (0.2 wt.% to below detection limit). Fe, O and S contents of the silicate liquid are also related to $f\text{O}_2$, as shown in Fig. 3. With increasingly reducing conditions, S content increases (0.1 to 10 wt.%), whereas O (45 to 39 wt.%) and Fe (8 to 0.03 wt.%) decrease. Finally, we observe a slight Si enrichment in silicate melt (24 to 33 wt.%) as a function of $f\text{O}_2$, but the trend is not clear and is probably related to the addition of Si to the starting composition.

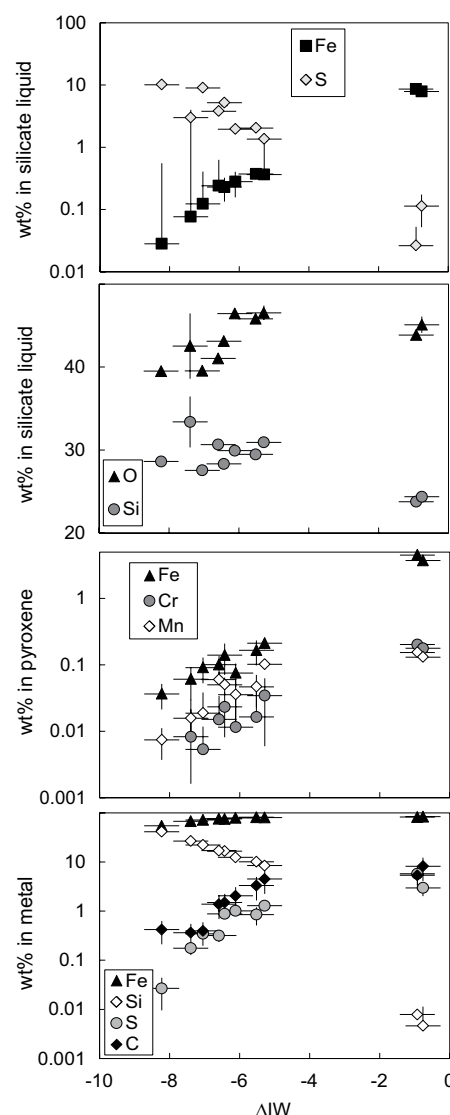


Fig. 3. Major and minor element concentrations in silicate melt, metallic alloy and pyroxene shown as a function of oxygen fugacity. Values and errors are given in Table 3.

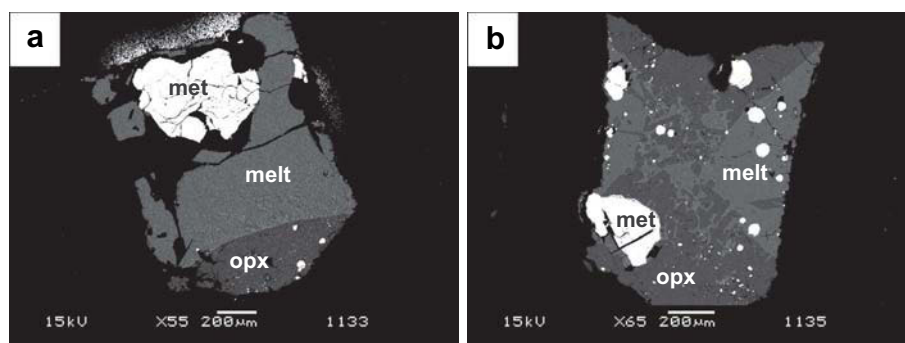


Fig. 2. Scanning electron microscope images of sample 1135 and 1178. opx = enstatite, melt = silicate melt, met = liquid metal alloy. Sulfides are also present, although they are too small to be visible at these magnifications.

Table 5

Calculated Nernst enstatite-melt partition coefficients of minor and trace elements.

Run	1183		1137		1212		1210		1133	
	<i>D</i>	σ	<i>D</i>	σ	<i>D</i>	σ	<i>D</i>	σ	<i>D</i>	σ
Mn	0.56	0.03	0.5 [*]	0.3 [*]	0.58	0.08	0.40	0.04	0.4 [*]	0.4 [*]
Al(tot)	0.23	0.01	0.34 [*]	0.05 [*]	0.26	0.07	0.22	0.02	0.29 [*]	0.03 [*]
Al(VI) ^a	0.07	0.02	0.31	0.05	0.23	0.07	0.20	0.02	0.29	0.03
Sc	0.21	0.02	0.22	0.02	0.27	0.06	0.21	0.01	0.23	0.04
Ti	0.11	0.01	0.1	0.01	0.31	0.06	0.22	0.03	0.25	0.05
V	0.62	0.04	0.62	0.07	1.3	0.3	0.80	0.18	0.7	0.2
Cr	0.60	0.04	0.64	0.08	0.52	0.09	0.42	0.06	0.35	0.06
Y	0.02	0.01	0.027	0.007	–	–	0.05	0.02	0.04	0.01
Zr	0.0030	0.0003	0.0032	0.0003	0.007	0.003	0.009	0.002	0.005	0.001
Nb	0.0008	0.0002	0.0007	0.0001	–	–	1.3	0.4	–	–
La	0.0005	0.0001	0.0007	0.0002	0.001	0.001	0.005	0.003	0.001	0.0006
Ce	0.0011	0.0001	0.0013	0.0003	0.002	0.001	0.005	0.002	0.0016	0.0007
Pr	0.0018	0.0002	0.0022	0.0003	0.003	0.001	0.006	0.003	0.0025	0.0006
Nd	0.0032	0.0007	0.0034	0.0006	0.005	0.002	0.006	0.003	0.004	0.002
Sm	0.0066	0.0008	0.0074	0.001	0.009	0.002	0.012	0.003	0.008	0.002
Eu	0.0060	0.0008	0.007	0.001	0.004	0.001	0.007	0.003	0.004	0.002
Gd	0.012	0.001	0.013	0.002	0.015	0.004	0.017	0.003	0.014	0.004
Tb	0.015	0.001	0.016	0.002	0.021	0.005	0.019	0.002	0.019	0.003
Dy	0.02	0.002	0.022	0.003	0.027	0.007	0.025	0.002	0.025	0.005
Ho	0.025	0.002	0.025	0.003	0.034	0.009	0.029	0.003	0.031	0.006
Er	0.03	0.003	0.031	0.005	0.04	0.01	0.034	0.005	0.038	0.008
Tm	0.036	0.003	0.036	0.005	0.05	0.01	–	–	0.046	0.01
Yb	0.043	0.004	0.042	0.006	0.06	0.01	0.049	0.004	0.05	0.01
Lu	0.048	0.004	0.047	0.006	0.07	0.02	0.055	0.004	0.06	0.01
Hf	0.0055	0.0009	0.0062	0.0009	0.011	0.004	0.011	0.004	0.008	0.003
Ta	0.0004	0.0001	0.0004	0.0001	–	–	0.06	0.01	–	–
Th	–	–	–	–	–	–	0.005	0.003	–	–
U	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	–	–	0.004	0.002	0.001	0.001
1093b	1135		1083c		1141		1178			
	<i>D</i>	σ	<i>D</i>	σ	<i>D</i>	σ	<i>D</i>	σ	<i>D</i>	σ
Mn	0.36	0.09	0.4 [*]	0.2 [*]	0.1	0.03	0.26	0.03	0.26	0.03
Al(tot)	0.4	0.1	0.19 [*]	0.03 [*]	0.28	0.06	0.32	0.03	0.32	0.03
Al(VI) ^a	0.3	0.1	0.19	0.03	0.22	0.06	0.25	0.03	0.09	0.03
Sc	0.32	0.09	0.17	0.03	0.18	0.02	0.2	0.02	0.16	0.02
Ti	0.3	0.1	0.2	0.04	0.14	0.04	0.21	0.02	0.16	0.02
V	1.2	0.4	0.9	0.2	0.27	0.04	0.8	0.2	0.7	0.3
Cr	0.6	0.5	0.32	0.05	0.094	0.02	–	–	–	–
Y	0.04	0.03	0.024	0.008	0.04	0.01	–	–	0.022	0.007
Zr	0.012	0.008	0.005	0.004	0.0033	0.0008	0.005	0.001	0.002	0.0003
Nb	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
La	0.005	0.005	0.003	0.003	–	–	0.002	0.002	0.0002	0.0001
Ce	0.006	0.006	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	–	–
Pr	0.006	0.006	0.003	0.003	0.0010	0.0005	0.003	0.002	0.0006	0.0002
Nd	0.008	0.006	0.004	0.004	0.002	0.002	0.006	0.002	0.0012	0.0004
Sm	0.014	0.007	0.006	0.005	0.003	0.001	0.010	0.005	0.0023	0.0007
Eu	0.006	0.005	0.004	0.004	0.0012	0.0006	0.005	0.001	0.0006	0.0003
Gd	0.02	0.01	0.009	0.005	0.006	0.001	0.013	0.003	0.0050	0.0009
Tb	0.03	0.01	0.013	0.006	0.0084	0.0009	0.017	0.002	0.0070	0.0008
Dy	0.04	0.01	0.017	0.008	0.011	0.002	0.023	0.003	0.010	0.001
Ho	0.04	0.01	0.021	0.009	0.014	0.002	0.027	0.003	0.012	0.002
Er	0.05	0.02	0.026	0.008	0.018	0.003	0.032	0.003	0.016	0.003
Tm	0.06	0.02	0.03	0.01	0.024	0.003	0.038	0.004	0.02	0.003
Yb	0.07	0.03	0.04	0.01	0.028	0.004	0.044	0.01	0.023	0.003
Lu	0.09	0.03	0.04	0.01	0.034	0.004	0.05	0.004	0.029	0.005
Hf	0.015	0.007	0.007	0.004	0.0059	0.0008	0.008	0.002	0.0035	0.0007
Ta	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Th	0.004	0.005	0.003	0.004	0.0005	0.0003	–	–	–	–
U	0.005	0.005	–	–	0.0007	0.0004	–	–	–	–

* Partition coefficients calculated from electron microprobe analyses. All other partition coefficients have been calculated from ICP-MS data.

^a Al(VI) partition coefficients are calculated as $D(\text{Al(VI)}) = [\text{Al wt.\% in opx M1 site}]/[\text{Al wt.\% in silicate liquid}]$. Al wt.% in opx M1 site is calculated following Morimoto et al. (1988) method. This value is the one used in the lattice strain modeling.

Trace and minor element concentrations in enstatite and melt are given in Table 4, together with NIST610, NIST612 and BCR standard analyses. Trace element Nernst partition coefficients ($D = \frac{\text{wt.\%element in the crystal}}{\text{wt.\%element in the silicate melt}}$) are given in Table 5. The partition coefficients have been calculated from ICP-MS analyses, except $D(\text{Mn})$ and $D(\text{Al})$, which have been calculated using electron microprobe analyses when ICP-MS data was not available (see Table 5 footnote). The similarity between the D values calculated from the two different analytical methods, when both are available, shows that the choice of the method is not critical (see Supplementary data 1). Al^{3+} is distributed between the M1 site and the tetrahedral site of the pyroxene. Consequently we have calculated Al^{3+} content in M1 site with the method given by Morimoto et al. (1988). Al^{3+} partition coefficients for the M1 site are also given in Table 5. The latter value will be used for partition coefficient modeling (see below). The relative errors on the reported concentrations are given at the 1σ level. It is the maximum error between the analytical error and the standard deviation on the average of phase compositions. The reported errors on D values were calculated as

$$\sigma = \sqrt{\left(\left(\frac{\text{error on the wt.\%}}{\text{wt.\%element in the crystal}}\right)^2 + \left(\frac{\text{error on the wt.\%}}{\text{wt.\%element in the silicate melt}}\right)^2\right)} \times D.$$

All studied trace elements are incompatible in our experiments, except V in runs 1212 and 1093b, and Nb in run 1210. Otherwise, Sc, Ti, V, and Mn have $0.1 < D < 1$; Cr has $0.05 < D < 1$; heavy REE (Gd to Lu) have $0.005 < D < 0.1$; light REE (La to Sm) have $0.0002 < D < 0.02$ and HFSE (except Ti), U and Th have $0.0001 < D < 0.015$.

Fig. 4 is a summary of all minor and trace element partition coefficients determined in all our samples. Elements have been sorted according to their valence state and ionic radii. For known heterovalent elements, we used the valence state of the element in silicate liquids at IW (Papike

et al., 2004). In a crystal, a cation of given valence and size (approximated as its ionic radius) should behave in the same way as another cation with similar valence and size (Onuma et al., 1968, Blundy and Wood, 1994). Therefore, sorting elements as we have done should highlight potential anomalies due to redox conditions.

4. DISCUSSION

4.1. Effect of melt contamination on measured partition coefficients

On Fig. 4, we also compare our new data to literature values (grey field). We see that there is agreement among all data sets with respect to general shape and range of the patterns. No pattern dependence on oxygen fugacity is observed except for some anomalies for specific elements that we address below. We note however increasing spread of the data between the different runs for the most incompatible elements. In some runs high D values may be due to contamination by adjacent glass or, as described by Kennedy et al. (1993), melt inclusion entrapment. It is important to note that this effect is independent of attainment of thermodynamic equilibrium in the experiments. It is also important to note that the most incompatible elements, such as La, are the most affected by contamination. In the case of Kennedy et al. (1993), contamination by 5% of melt results in apparent D values of highly incompatible elements being higher by as much as 3 orders of magnitude compared to the equilibrium, while the most compatible elements such as Cr and V are almost not affected. In the case of the present experiments, we note that $D(\text{La})$ varies over slightly more than one order of magnitude. Therefore contamination is limited. However, for these reasons, we did not use Ce and La when modeling 1210, 1093b, 1135 and 1141 experimental data.

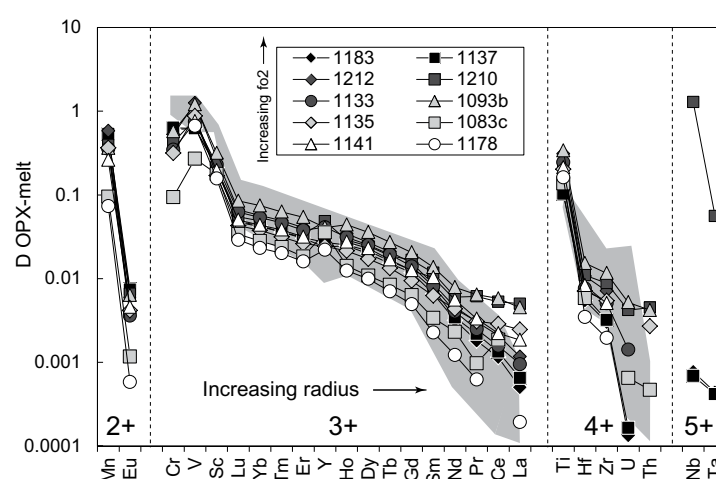


Fig. 4. Trace element partition coefficient patterns obtained in the present study. Elements are sorted according to valence state and increasing radius. For known multivalent elements, we used the valence state of the element in silicate liquids at iron–wustite (IW) redox buffer (see Papike et al., 2004). Patterns are almost superposed showing no obvious influence of $f\text{O}_2$ on pattern shape. Y and Cr display anomalies, suggesting a valence state that is different from that at IW conditions (see text). Data from previous studies are shown for comparison (grey area delimited by data from Kennedy et al., 1993 for the lower limit and data from Frei et al., 2008 for the upper limit).

4.2. Partition coefficient modeling

In order to test the validity of our experimental partition coefficients and highlight variations of multivalent cation Ds with fO_2 , we performed modeling using a lattice-strain approach (Brice, 1975; Blundy and Wood, 1994; Wood and Blundy, 1997). In this approach, partition coefficients are described as a function of the strain caused by the exceeding or missing volume generated by the substitution of a dopant cation in the crystal lattice. Within this model, measured partition coefficients are determined by three model parameters following

$$D_i = D_0 \exp \frac{-4\pi E N_A \left[\frac{1}{2} r_0 (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right]}{RT} \quad (12)$$

where D_i is the measured partition coefficient of the element i , r_i the ionic radius of the element i , D_0 the strain-free partition coefficient of an isovalent ion with radius r_0 (i.e. the ideal, strain-free radius for a particular crystallographic site), and E the apparent Young modulus of the crystallographic site.

Enstatite ($Mg_2Si_2O_6$) is an orthopyroxene with two tetrahedral and two octahedral sites M1 and M2, the latter having slightly different sizes (Ghose et al., 1986). In the case of trace element incorporation in octahedral sites, Frei et al. (2008) proposed a two-site model:

$$D_i^{Opx-melt} = D_0^{M1} \exp \frac{-4\pi E^{M1} N_A \left[\frac{1}{2} r_0^{M1} (r_i - r_0^{M1})^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0^{M1})^3 \right]}{RT} + D_0^{M2} \exp \frac{-4\pi E^{M2} N_A \left[\frac{1}{2} r_0^{M2} (r_i - r_0^{M2})^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0^{M2})^3 \right]}{RT} \quad (13)$$

where D_0^{M1} and D_0^{M2} are the strain-free partition coefficients, r_0^{M1} and r_0^{M2} the ideal strain-free radii and E^{M1} and E^{M2} the

apparent Young moduli of the M1 and M2 sites respectively.

4.2.1. The approach

The aim of modeling is to retrieve values for D_0^{M1} , D_0^{M2} , r_0^{M1} , r_0^{M2} , E^{M1} and E^{M2} for each series of isovalent cations (2+, 3+, 4+). Given the large number of parameters to be fitted compared to the available data, we opted for a Monte Carlo-type approach. This method consists in randomly generating a large number of solutions in a defined range of lattice parameters. The solutions are then sorted according to their deviation from the experimental data, and the best solutions are selected. The method we propose is to restrict the domain of solutions explored. Hazen and Finger (1979) defined an empirical law relating bulk modulus and coordination polyhedron volumes in oxides (Fig. 5), which Blundy and Wood (1994) proposed could be used to link E with r_0 . However, subsequent studies on trace element partitioning (van Westrenen et al., 2000; Hill et al., 2000; Hill et al., 2011) demonstrated that bulk moduli derived from partitioning data do not match the oxide relationship, especially for orthopyroxene M1 sites. These authors proposed two possible explanations for the deviation of their experimentally derived “apparent” bulk moduli data from Hazen and Finger law: (a) distortion of the relatively stiff Si–O framework by substitution of misfit cations into the M1 site; or (b) change in cation co-ordination number between the melt and the M1 site. Hill et al. (2000) proposed that the relationship between apparent bulk modulus and coordination polyhedron volumes from experimental data is closer to logarithmic. On Fig. 5 we also compiled lattice strain model parameters obtained from experiments on orthopyroxene-melt partitioning. The data can be fitted by the following empirical relationship:

$$\ln K = 9.9381 \frac{Z}{d^3} + 2.7467 \pm 1.4, \quad (14)$$

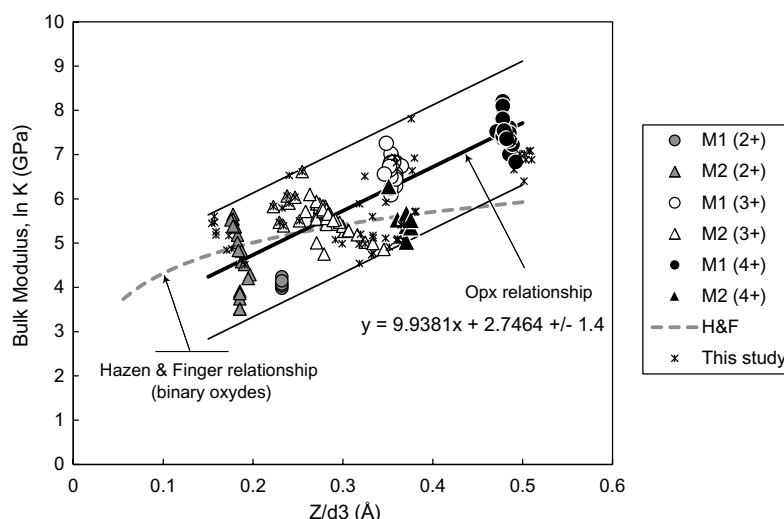


Fig. 5. Compilation of elastic parameters obtained modeling experimental orthopyroxene-melt partitioning data from various studies (Green et al., 2000; Dalou et al., 2011; Frei et al., 2008; van Kan Parker et al., 2011a, 2011b; Yao et al., 2012; Sun and Liang, 2013). We also show results of the present study. $\ln K$ (Bulk Modulus) is plotted as a function of Z/d^3 where Z represents the charge of the cation and d the cation-oxygen distance, in Å. Hazen and Finger law for binary oxides is shown for reference. Orthopyroxene parameters follow an exponential relationship.

where d is the cation–anion distance equivalent to r_0 plus the radius of the oxygen anion (1.38 Å; Shannon, 1976), and Z the cation charge. The apparent Young's modulus, used in the lattice strain equation, and the bulk modulus are related by $E = 3 K(1-2\sigma)$. Most minerals approximate Poisson solids and in this case, with $\sigma \sim 0.25$ and $E \sim 1.5 K$ (Blundy and Wood, 2003). We opted to constrain the solutions explored in our Monte Carlo approach using Eq. (14), allowing for a ± 1.4 accuracy on $\ln(K)$. Because trivalent cations form the largest iso-variant group represented in our database, the simulation run is performed as follows:

- (1) Find the best-fit for trivalent elements. We set the r_0^{M1} (3+) range to 0.55–0.75 Å, based on visual observations of the datapoints. For the other variables we have set boundary values beyond which the solutions would be unacceptable. For example, r_0^{M2} (3+) has to be larger than r_0^{M1} (3+). Finally we restricted the D_0 range as follow: $0.2 < D_0^{M1} (3+) < 1$ and “lowest D value for 3+ cations” $< D_0^{M2} (3+) < D_0^{M1} (3+)$, based on visual inspection of our experimental data.
- (2) Search of the best-fit for the divalent and tetravalent elements. All parameters for divalent and tetravalent are explored randomly in the following range that is defined by trivalent best fit:
 - Radii ranges: $r_0^{M1} (3+) - 0.01 \text{ Å} < r_0^{M1} (2+) < 0.72$; $r_0^{M2} (3+) - 0.01 \text{ Å} < r_0^{M2} (2+) < 1$; $0.5 \text{ Å} < r_0^{M1} (4+) < r_0^{M2} (3+) + 0.01$; $0.8 < r_0^{M2} (4+) < 0.95$. These ranges are based on literature experimental data that shows $r_0(2+) > r_0(3+) > r_0(4+)$ (see van Westrenen et al., 2000, for explanation), together with visual observation of our experimental data.
 - D_0 ranges: $1 < D_0^{M1} (2+) < 100$; $D_0^{M2} (3+) < D_0^{M1} (2+) < 100$; $0.01 < D_0^{M1} (4+) < 0.1$; $0.0001 < D_0^{M2} (4+) < 0.01$. These ranges are based on visual observation of our experimental data.

4.2.2. Case of the transition metals

With the lattice strain model, it is assumed that element distributions are only controlled by their size and charge. However this assumption is not valid for the first row transition metals. These elements have partially filled d subshells. As a consequence, their incorporation in crystal lattices may be strongly influenced by their local environment. One of the models describing these effects is the crystal field theory (CFT). Burns (1970) demonstrated that in orthopyroxene, partition coefficients of transition elements are controlled either by crystal field energy (Ni^{2+}), site distortion (Fe^{2+} and Cr^{2+}), cation size (Mn^{2+}), or combined crystal field energy and cation size (Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+}). Accordingly we have not used Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} in the fitting procedure with the lattice strain model. On the contrary we assumed that Mn^{2+} is only controlled by its radius and can be used to fit the curves. Sc^{3+} and Ti^{4+} have zero 3d electrons. Therefore, they do not have crystal field stabilization energy and should be well described by the lattice strain model.

4.3. Results of modeling

Fig. 6 displays the results of the modeling of our experimental data. All trace element partition coefficients used are given in Table 5. For Al we only used Al^{3+} in M1. Note that V^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} and Cr^{2+} were not used because of their crystal field stabilization energies. In the case of Ti, we considered the possibility of mixed valence 3+ and 4+ in the pyroxene, as suggested by Papike et al. (2004) in lunar samples. Therefore, Ti was not used in the treatment. These elements are nevertheless displayed on the Fig. 6 in order to illustrate their departure from the lattice strain model.

Best-fit lattice strain model parameters are given in Table 6. In order to investigate the reproducibility of the best solution given by a run (10 million simulations), two different samples were selected for which seven runs (7 times 10 million simulations) were performed. We have compared the variability in r_0^{M1} (3+) and r_0^{M2} (3+) among the seven best solutions (the best solution for each of the seven runs) and that among all “acceptable” solutions within each run (solutions with distance to the data inferior to the sum of the error bar of data points) of a given simulation. This variability within each single run is illustrated on Fig. 7. Each figure displays histograms corresponding to the seven runs, for each of the two selected samples. For every histogram, the distance between the two branches of the curve at mid-height of the mode represents the error bar on the parameter, i.e. the variability among the “acceptable” solutions (arrow on Fig. 7). This variability is larger than the variability among the seven best fits. Moreover, every histogram has a unique mode, and the seven modes for each method are very close, making the seven histograms indistinguishable. These observations show that, on the one hand, the number of simulations (10 million) is sufficient to analyse a run, and on the other hand that our method allows convergence to a unique solution.

4.4. Effect of fO_2 on partition coefficients

4.4.1. Effects of reducing conditions on lattice strain model parameters

Oxygen fugacity could have indirect influence on partition coefficients of cations of constant valence state by influencing the local environment of cations in the crystal or the melt. Indeed even if the partitioning of trace elements between crystal and melt is largely governed by the features of the solid phase, it can be influenced by the modification of the structure of the coexisting melt (van Westrenen et al., 2000). As shown in Fig. 3, highly reducing conditions favor the concentration of S into the melt whereas O is depleted. Thus in this extreme conditions structures in the melt could favor sulfides rather than oxides, thereby changing the equilibrium energies of the elements. In the same way, oxygen deficit could induce coordination change of cations in the melt, also modifying the stabilization energies. Moreover, it has been shown that the amount and the type of defects into crystals are highly correlated to oxygen fugacity

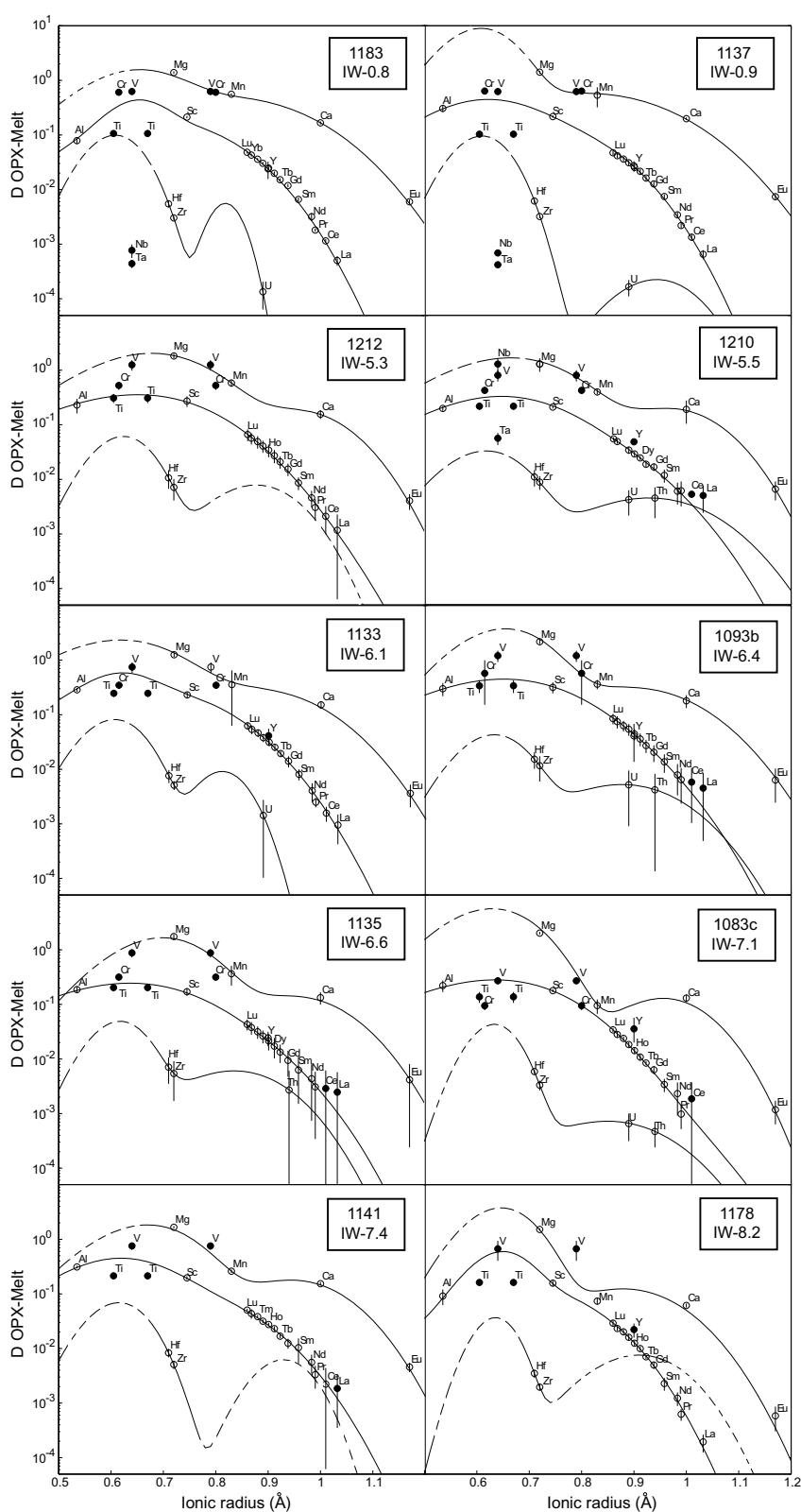


Fig. 6. Results of Monte Carlo simulation of lattice strain modeling. For each sample the three curves represent divalent, trivalent, and tetravalent cations. All cations are VI-fold coordinated, ionic radii are from [Shannon \(1976\)](#). Closed circles represent experimental data used for fitting, whereas open symbols represent elements that have been not used because potential mixed valence state or crystal field stabilization energies (V, Cr, Ti, Y, see text). Note that pentavalent cations were not modeled, because of lack of data.

Table 6

Crystal chemical parameters from Monte Carlo simulations on experimental partition coefficients.

Parameter	<i>n</i>	1183	1137	1212	1210	1133	1093b	1135	1083c	1141	1178
<i>r</i> 1 (Å)	2+	0.65	0.61	0.68	0.66	0.62	0.65	0.70	0.63	0.67	0.65
<i>D</i> 1	2+	1.3	8.7	2.0	1.7	2.3	3.7	1.7	5.7	1.8	3.8
<i>E</i> 1 (GPa)	2+	547	1118	356	328	368	644	507	625	489	1025
<i>r</i> 2 (Å)	2+	0.82	0.81	0.95	0.97	0.87	0.89	0.95	0.96	0.95	0.88
<i>D</i> 2	2+	0.47	0.58	0.18	0.19	0.29	0.31	0.14	0.13	0.18	0.12
<i>E</i> 2 (GPa)	2+	153	137	356	347	195	190	267	406	287	264
<i>r</i> 1 (Å)	3+	0.65	0.61	0.65	0.64	0.62	0.64	0.63	0.63	0.61	0.65
<i>D</i> 1	3+	0.29	0.37	0.32	0.25	0.32	0.42	0.24	0.28	0.39	0.49
<i>E</i> 1 (GPa)	3+	1543	457	236	336	1137	237	232	237	450	1366
<i>r</i> 2 (Å)	3+	0.70	0.73	0.70	0.70	0.66	0.78	0.79	0.73	0.73	0.70
<i>D</i> 2	3+	0.16	0.12	0.03	0.09	0.28	0.04	0.02	0.01	0.09	0.11
<i>E</i> 2 (GPa)	3+	251	272	177	171	204	219	240	140	217	264
<i>r</i> 1 (Å)	4+	0.61	0.61	0.62	0.62	0.61	0.63	0.62	0.63	0.61	0.64
<i>D</i> 1	4+	0.10	0.10	0.06	0.03	0.08	0.04	0.05	0.04	0.07	0.04
<i>E</i> 1 (GPa)	4+	1799	1760	1662	902	1466	1167	1675	2211	1459	2657
<i>r</i> 2 (Å)	4+	0.82	0.94	0.88	0.93	0.81	0.88	0.84	0.85	0.93	0.91
<i>D</i> 2	4+	0.006	0.0002	0.008	0.005	0.009	0.005	0.006	0.001	0.006	0.008
<i>E</i> 2 (GPa)	4+	3694	541	557	219	1523	248	338	244	1005	405
<i>S</i>	2+	0.026	0.006	0.012	0.017	0.038	0.026	0.028	0.089	0.019	0.48
<i>S</i>	3+	0.150	0.104	0.082	0.042	0.188	0.016	0.060	0.601	0.234	0.405
<i>S</i>	4+	0.001	0.002	4.75E-07	2.99E-04	9.36E-05	1.19E-04	5.97E-05	7.35E-04	2.49E-07	9.70E-07

*r*1, *r*2: ideal radii of M1 and M2 sites; *D*1, *D*2: strain free partition coefficients of M1 and M2 sites; *E*1, *E*2: Young moduli of M1 and M2 sites.

2+: Divalent curve; 3+: trivalent curve; 4+: tetravalent curve.

S = distance between the best fit and the data set, calculated as: $S = \sum_i \left[\frac{D_i^{\text{measured}} - D_i^{\text{calculated}}}{D_i^{\text{measured}}} \right]^2$ where *i* is a trace element.

(Hirsch and Shankland, 1993), which may affect the partitioning of trace elements.

Considering the uncertainties, the elastic parameters obtained are constant within our range of experimental conditions (Table 6). We do not observe any correlation with oxygen fugacity which varies by 7 orders of magnitude among our experiments. In addition, no correlation is found with temperature, composition of the melt, or composition of the pyroxene. Thus, within the precision of our model, we do not observe an influence of intensive and compositional parameters on crystal chemical partitioning for elements with constant valence state.

4.4.2. Effects of reducing conditions on element valence and partitioning

Oxygen fugacity is a dominant parameter controlling partition coefficient of multivalent elements. On Fig. 6, in the two less reduced runs 1183 (IW = 0.8) and 1137 (IW = 0.9), we observe that Cr and V have similar partition coefficients. This coincidence may indicate that V and Cr have the same valence, and close size. Offset of *D*(Cr) and *D*(V) above the trivalent curve is consistent with similar crystal field energies affecting both V³⁺ and Cr³⁺, leading to stabilization and enrichment of these two elements into the orthopyroxene M1 site (Burns, 1970). These observations suggest that at these redox conditions (similar to those of lunar basalts), Cr and V are mainly trivalent in the orthopyroxene (Burns and Burns, 1975; Papike, 2005), whereas the silicate melt probably already contains a significant amount of Cr²⁺ (Berry et al., 2006). In all other runs (1212, 1210, 1133, 1093b, 1135, 1083c, 1141 and 1178), which are much more reduced, we observe a contrasted behavior of Cr and V. Vanadium keeps its position above

or on the trivalent curve while the Cr partition coefficient decreases steadily with decreasing *f*O₂, until it falls below detection limit in the pyroxenes of the two most reduced samples (1141 and 1178). We can interpret this behavior as the progressive valence change of Cr, from Cr³⁺ to Cr²⁺ in the enstatite, Cr²⁺ being known to be more incompatible than Cr³⁺ in pyroxenes (Papike, 2005), due to crystal field stabilization energies. Burns and Burns (1975) demonstrated that Cr occurs exclusively as Cr³⁺ in minerals crystallized at mantle *f*O₂ values and Berry et al. (2006) shown that Cr²⁺/Cr³⁺ in silicate melts varies from ~0.45 at the nickel–nickel oxide (NNO) *f*O₂ buffer to ~0.90 at iron–wüstite (IW), indicating that Cr²⁺ is likely to be the dominant oxidation state in terrestrial basaltic melts. Our results show that under very reducing conditions (<IW – 5) Cr²⁺ occurs in the crystal, as well.

On the contrary V remains at the same position above the trivalent curve for all runs. We can interpret this feature in two ways: either V remains predominantly trivalent with decreasing *f*O₂, or its apparent stable behavior could be due to the fact that V³⁺ and V²⁺ have very similar compatibilities in the pyroxene (Simon et al., 2007; Karner et al., 2008; Mallmann and O'Neill, 2009). In this case, V could be partially V²⁺ in enstatite.

Although the tetravalent curve is not well constrained, we note that for the two least reduced runs 1183 (IW = 0.8) and 1137 (IW = 0.9) the Ti points lie on the tetravalent curves. This indicates that Ti being entirely tetravalent is a possible solution in these samples (Ti⁴⁺ does not possess crystal field stabilization energy). Conversely in all other runs, Ti always lies markedly above the tetravalent curve, and its partition coefficient approaches that of Sc, suggesting a mixed valence state of Ti⁴⁺ and

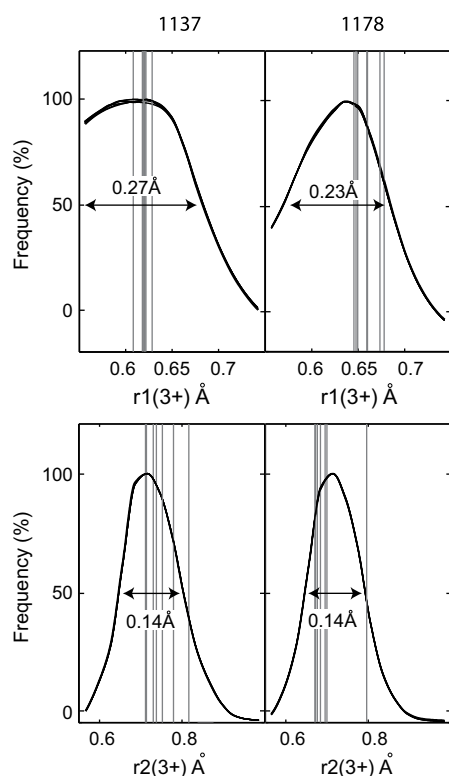


Fig. 7. Histograms of “acceptable” solutions (solutions with distance to the data lower than the sum of the analytical error bar of data points) for the seven runs of the reproducibility test performed on samples 1178 and 1137. Each figure consists of the superimposition of the seven histograms corresponding to the seven runs (10 million simulations each) of the test, for each of the two samples. Note that the seven histograms are indistinguishable. For every histogram, the distance between the two branches of the curve at mid-height of the mode represents the error bar on the fitted parameter, i.e. the variability among the “acceptable” solutions. Only results on strain-free radii are shown. The grey lines correspond to each best fit of the seven runs.

Ti³⁺ in pyroxenes. Mixed 3+ and 4+ Ti valence states have been reported by Longhi (1992) and van Kan Parker et al. (2011a). We conclude that between IW – 1 and IW – 8 Ti changes from 4+ to 3+ state in the pyroxene.

Nb and Ta were above the detection limit in three runs only. This is due to the presence of metallic alloy capturing these elements under reducing conditions (Cartier et al., 2013; Wade and Wood, 2001; Corgne et al., 2008). In terrestrial magmatic conditions these elements are both pentavalent. In the two least reduced runs 1183 (IW – 0.8) and 1137 (IW – 0.9), the position of $D(\text{Nb})$ and $D(\text{Ta})$ under the tetravalent curve is consistent with them being Nb⁵⁺ and Ta⁵⁺. However in run 1210, Nb is compatible in the pyroxene, its partition coefficient being equivalent to that of Mg. Moreover, in the same experiment $D(\text{Ta})$ is also high, and lies above the tetravalent cation curve. We suggest that in run 1210 Nb and Ta could be present in a reduced form. This surprising result is nevertheless consistent with Cartier et al. (2013) who propose that below IW – 4 Nb²⁺ and Ta³⁺ could be present in the silicate melt.

Finally we note a recurrent anomaly for Y (Fig. 4). This anomaly is positive for sample 1178 (IW – 8.2), 1083c (IW – 7.1), 1133 (IW – 6.1) and 1210 (IW – 5.5) and slightly negative for 1093b (IW – 5.9) and 1183 (IW – 1.3). Moreover, in most cases, Y is offset from the trivalent curve (Fig. 6). It is possible that this anomaly is related to a change in Y valence state. Given our very reducing conditions this could be related to presence of divalent Y. Y²⁺ has already been described in a crystal by Bill et al. (1986). This anomaly could also be due to the different electron orbital configuration of Y compared to the REE, as suggested by Hammouda et al. (2010). Unfortunately our data do not allow a definitive conclusion on this element.

5. $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ AS A BROAD $f\text{O}_2$ PROXY

As we have shown, Cr and V partitioning strongly depend on oxygen fugacity. Using the behavior of these elements as tracers of redox conditions during magmatic processes has been widely promoted in the literature (Canil, 1997, 1999, 2002; Canil et al., 2006; Mallmann and O'Neill, 2009, 2013; Karner et al. 2008). In these studies, the partitioning of Cr and V was determined as a function of $f\text{O}_2$ but never down to the very reducing conditions employed in our study. In this section we propose to apply the ratio $D(\text{Cr})/D(\text{V})$, where $D(\text{Cr})$ and $D(\text{V})$ are the partition coefficients of Cr or V between orthopyroxene and silicate melt, over a much more extended range of oxygen fugacities as a $f\text{O}_2$ proxy.

In orthopyroxene Cr and V are both incorporated in the octahedral M1 site. Cr can be Cr³⁺ or Cr²⁺, and its partition coefficient decreases with increasingly reducing conditions. On the contrary, V can be V⁵⁺, V⁴⁺, V³⁺ and V²⁺ and its partition coefficient increases with increasingly reducing conditions and levels off between V³⁺ and V²⁺. This contrasting behavior allows $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ to be used as an accurate proxy of oxygen fugacity prevailing during pyroxene crystallization. Indeed this ratio varies over 5 orders of magnitude among the redox conditions of the whole solar system, whereas $D(\text{V})$ and $D(\text{Cr})$ taken separately varies by 3 and 2 orders of magnitude, respectively. We have tested various parameters to determine which has a dominant influence on $D(\text{Cr})/D(\text{V})$. The result is illustrated on Fig. 8 where $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ is plotted as a function of $f\text{O}_2$, pressure, temperature, and pyroxene CaO content. The new data from the present study are presented together with literature data. Closed symbols correspond to studies in which $f\text{O}_2$ has been accurately determined, whereas open ones correspond to studies in which $f\text{O}_2$ has only been roughly estimated. It is clear that $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ is controlled by $f\text{O}_2$, while other parameters, although having a significant impact on D values, have negligible effect on the ratio $D(\text{Cr})/D(\text{V})$. Thus $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ appears to be a very powerful $f\text{O}_2$ proxy: it covers the whole range of $f\text{O}_2$ for objects in the solar system (IW – 8 to IW + 12) and it can be used regardless of the P, T, and composition of the system considered. Moreover, and unlike the V/Sc proxy (Li and Lee, 2004), this tool can be used either in pure silicate systems, or in metal–silicate systems because it is insensitive to metal influence. This broadens the field of application to all magmatic processes. Indeed, even it is sometimes difficult to

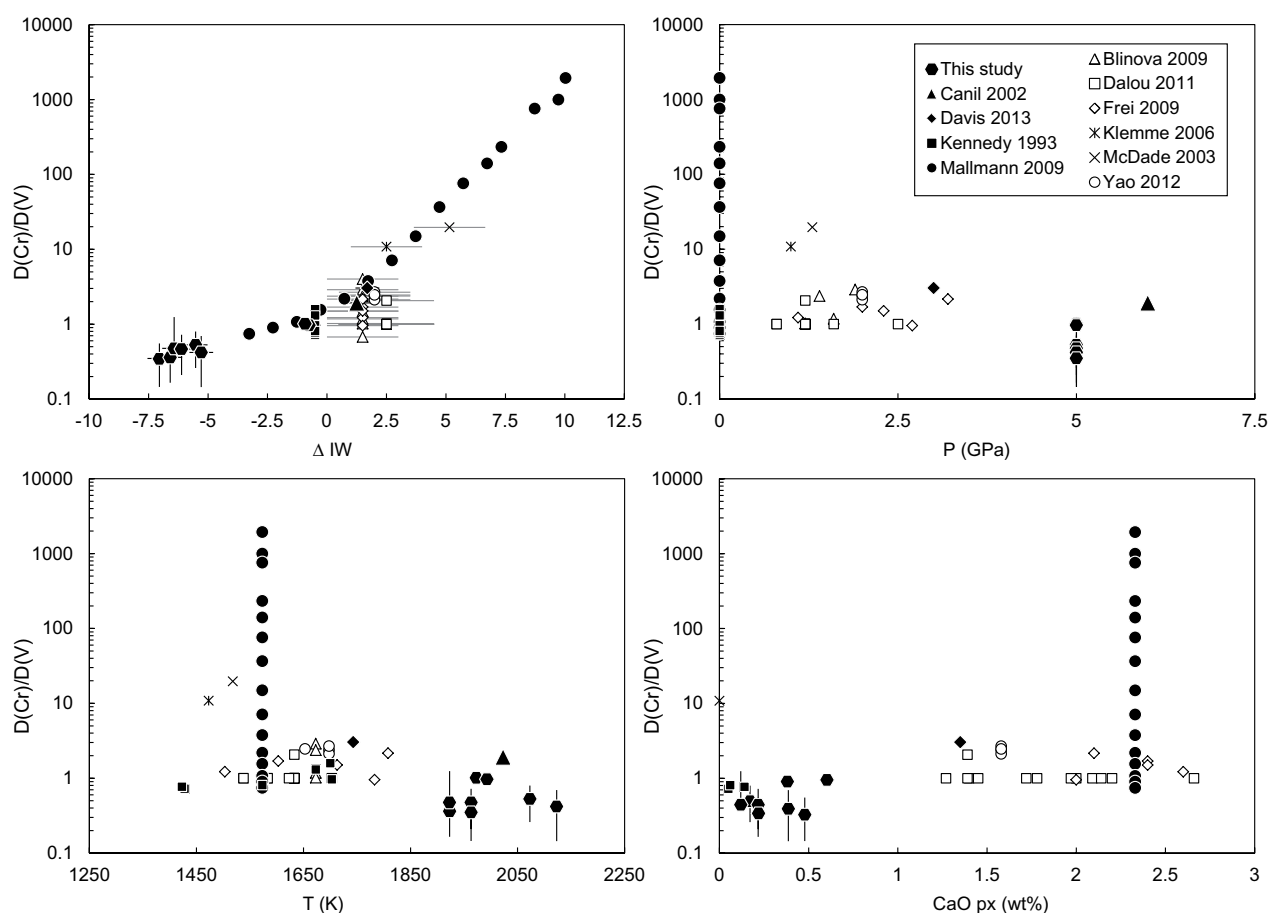


Fig. 8. $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ shown as a function of oxygen fugacity, pressure, temperature, and CaO content of the pyroxene. Our new data are presented together with literature data. Closed symbols correspond to study in which $f\text{O}_2$ has been precisely determined, whereas open ones corresponds to study in which $f\text{O}_2$ has only been roughly approximated. Data from [Blinova and Herd \(2009\)](#), [Canil \(2002\)](#), [Dalou et al. \(2011\)](#), [Davis et al. \(2013\)](#), [Frei et al. \(2008\)](#), [Kennedy et al. \(1993\)](#), [Klemme et al. \(2006\)](#), [Mallmann and O'Neill \(2009\)](#), [McDade et al. \(2003\)](#) and [Yao et al. \(2012\)](#).

obtain partition coefficients in natural samples, using D ratio instead of elemental ratio produces a useful normalization. [Fig. 9a](#) shows the evolution of $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ in pyroxenes in experiments in which $f\text{O}_2$ is well constrained, as a function of oxygen fugacity. From this figure follows an empirical relationship given in [Table 7](#) and directly applicable to the study of natural systems. It has to be noted that trace elements behave similarly in orthopyroxene M1 site and clinopyroxene or olivine M1 site ([Fig. 9b](#)).

In this study we chose to apply our proxy to chondrules, as this example raises well the problem of determining partition coefficients in natural samples. Chondrules are the main components of primitive meteorites and are among the rare witnesses we have of the early solar system. These objects are likely formed by brief melting of precursor material followed by rapid cooling and crystallization, although their exact origin remains strongly debated ([Jacquet et al., 2012](#)). In this section we determine the equilibrium oxygen fugacity of orthopyroxene-matrix systems in type I and type II chondrules.

The first step in order to use the proxy is to determine Cr and V partition coefficients between orthopyroxene and silicate melt. In natural samples apparent partition

coefficients can be calculated from matrix (or groundmass, or mesostasis) and phenocrystal composition, if texture and chemical composition indicate equilibrium between crystal and liquid. [Jacquet et al. \(2012\)](#) calculated $D(\text{phenocryst-matrix})$ for many trace elements including both V and Cr in type I chondrules of Vigarano and Renazzo carbonaceous chondrites. Likewise, [Alexander \(1994\)](#) provides trace elements in major silicate phases of various chondrules. In both studies, chondrules present evidence of fast cooling, and consequently opx-melt apparent partition coefficients of highly incompatible elements are relatively high compared to theoretical equilibrium D values. However among available samples some chondrules appear sufficiently equilibrated for applying the $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ proxy.

A simple way to check if a crystal-melt system reached equilibrium, whether igneous or derived from effective diffusion after crystallization, is to see if partition coefficients appear to follow the lattice-strain model, i.e. if their distributions are related to their size and valence state. We modeled $D(\text{opx-matrix})$ in chondrules from [Alexander \(1994\)](#) and [Jacquet et al. \(2012\)](#) using our two-sites model method. Among available opx-matrix datasets, only 6 are consistent with the model ([Fig. 10](#)). On [Fig. 10](#), light REE are shown

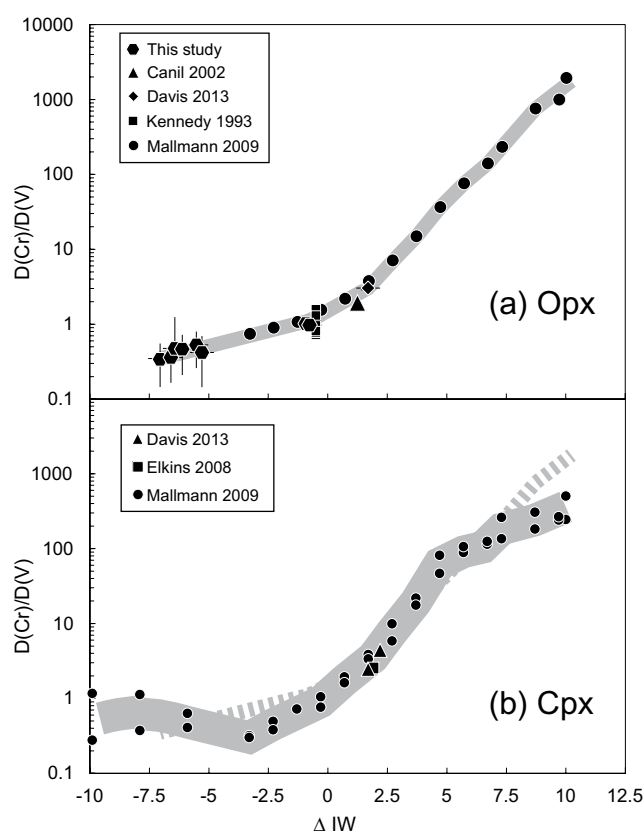


Fig. 9. Evolution of $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ in pyroxenes in experiments which $f\text{O}_2$ is well constrained, as a function of oxygen fugacity. (a) Relationship for orthopyroxene, corresponding to Table 7. (b) Relationship for clinopyroxene. Orthopyroxene trend (dotted line) is shown for reference. Data from Canil (2002), Davis et al. (2013), Kennedy et al. (1993), Mallmann and O'Neill (2009) and Elkins et al. (2008).

Table 7
Oxygen fugacity proxy based on Cr and V partitioning between orthopyroxene and silicate melt.

$\Delta\text{IW} \pm 1$	$D(\text{Cr})/D(\text{V})$
IW – 7	0.32–0.4
IW – 6	0.4–0.48
IW – 5	0.48–0.55
IW – 4	0.55–0.65
IW – 3	0.65–0.72
IW – 2	0.72–0.9
IW – 1	0.9–1.1
IW	1.1–1.6
IW + 1	1.6–3
IW + 2	3–6
IW + 3	6–13
IW + 4	13–32
IW + 5	32–67
IW + 6	67–125
IW + 7	125–300
IW + 8	300–660
IW + 9	660–1000

with open symbols. These elements are highly incompatible but are enriched in the pyroxene due to contamination, as discussed before. Consequently we did not use these elements for modeling purposes. It is important that 3+ and 2+ data are available to have a large dataset since modeling

cannot be based on REE only. In all samples presented on Fig. 10, data have been successfully modeled, meaning that the distribution of the majority of trace elements between orthopyroxene and matrix is controlled by crystal chemical parameters. This allows us to use the $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ proxy to determine the equilibrium $f\text{O}_2$ of the different chondrules. Two examples of non-equilibrated pyroxene-matrix systems in chondrules are shown in Supplementary data.

For each equilibrated pyroxene-matrix systems we calculated $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ and used Table 7 to find the corresponding oxygen fugacities. The results are given in Table 8. Errors on $f\text{O}_2$ values were estimated to be ± 1 log unit on the basis of intervals of Table 7 (± 0.5) combined with experimental uncertainties. We show that three type I chondrules have been equilibrated at $\text{IW} - 7 \pm 1$, one type I chondrule at $\text{IW} - 4 \pm 1$, and two type II chondrules at $\text{IW} + 3 \pm 1$. These results are consistent with the literature that classified reduced chondrules as type I and oxidized ones as type II. Chondrules are complex objects in which the diverse paragenesis (olivine precursors, pyroxene rims, matrix, sulfides, etc.) have been formed under different oxygen fugacity conditions (Libourel et al., 2006; Alexander and Ebel, 2012; Jacquet et al., 2012; Marrocchi and Libourel, 2013). The present study shows that enstatite in type I chondrules underwent similar conditions as CAIs, whose intrinsic $f\text{O}_2$ has been evaluated at $\text{IW} - 6.8 \pm 0.9$ (Grossman et al., 2008). This $f\text{O}_2$ corresponds to a nebula

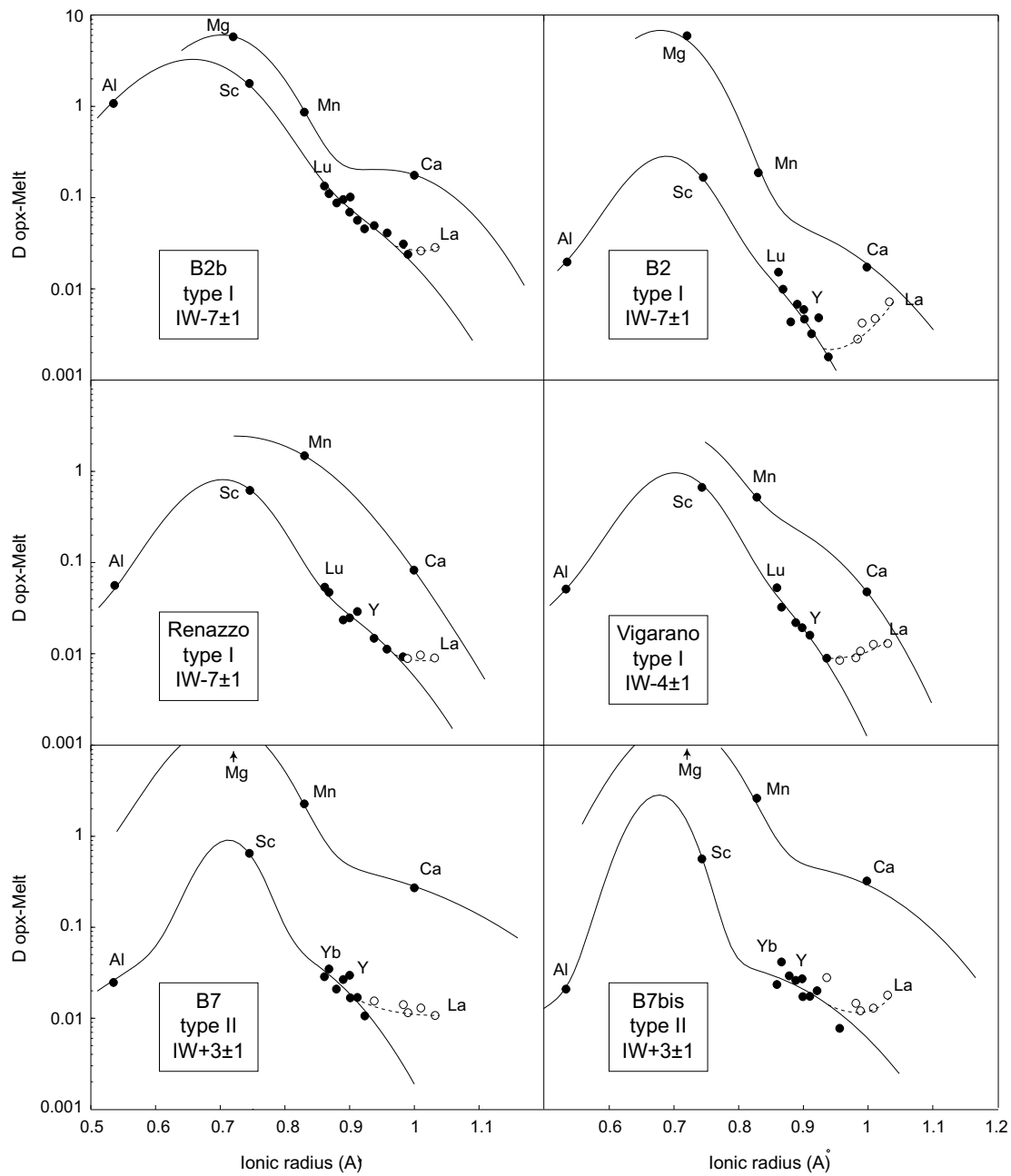


Fig. 10. Onuma diagrams of orthopyroxene-matrix partitioning data from six different chondrules (data from Alexander, 1994 and Jacquet et al., 2012). Closed symbols represent elements that were used in the fitting procedure (see text). The last equilibrium fO_2 of these chondrules according to the $D(Cr)/D(V)$ proxy (Table 7) is indicated in each panel.

Table 8
Results obtained applying the fO_2 proxy on six chondrules.

Data	Chondrule	Type	$D(Cr)/D(V)$	$\Delta IW \pm 1$
Alexander (1994)	B2b	I	0.39	−7
Alexander (1994)	B2	I	0.32	−7
Jacquet et al. (2012)	Renazzo	I	0.33	−7
Jacquet et al. (2012)	Vigarano	I	0.59	−4
Alexander (1994)	B7	II	6.9	+3
Alexander (1994)	B7bis	II	8.0	+3

of solar composition ($\sim IW - 7$, Grossman et al., 2008). Our results strengthen the dichotomy between the two types of chondrules and the conditions they experienced.

6. CONCLUSIONS AND IMPLICATIONS

We obtained the first enstatite–silicate liquid partition coefficient data under very reducing conditions. We developed a new method based on the crystal lattice strain model and mineralogical assumptions to fit our data. The model can fit our partitioning data well, strongly suggesting of attainment of equilibrium within our experiments. The precision of the lattice strain model parameters obtained does not allow assessing the influence of composition, P, and T on opx–melt partitioning within our range of conditions.

Oxygen fugacity has strong influence on multivalent element partitioning. Transition metals Ti, Cr and V speciation was already known to be highly dependent on redox conditions (Canil, 1999; Wadhwa, 2001; Shearer and Papike, 2005; Mallmann and O'Neill, 2009). At around $IW - 1.5$ and 5 GPa, we confirmed that Cr and V are mostly trivalent in the orthopyroxene, and Ti is present as mixture between $3+$ and $4+$ states. We demonstrated that under more reducing conditions ($< IW - 4$), Cr and V are increasingly reduced to the divalent state in the crystal and the Ti^{3+} fraction increases. Moreover at highly reducing conditions Nb and Ta, that usually are pentavalent in magmatic systems, appear to be reduced to other species, perhaps in the form of Nb^{2+} and Ta^{3+} .

We developed a new fO_2 proxy based on the opx–melt $D(Cr)/D(V)$. We showed that this tool is not dependent on P, T and composition, while varying over five orders of magnitude as a function of fO_2 . Our new data extend the redox range covered by previous studies and allows the proxy to be used in the complete range of redox conditions of the solar system. We selected six chondrules from the literature on the criterion of their equilibrium. Applying the redox proxy to these samples, we estimated three type I chondrules to have equilibrated at $IW - 7 \pm 1$, one type I chondrule at $IW - 4 \pm 1$, and two type II chondrules at $IW + 3 \pm 1$. Our approach could help understanding their formation, and their relationship with other primitive objects, such as CAIs.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank J. Bédard for providing us his pyroxene data compilation. The authors also thank D. Andraut for helpful discussion about crystal field theory, J.M. Hénot for assistance on the SEM and J.L. Fruquiere for technical help. Comments by two anonymous reviewers and particularly by AE Wim van Westrenen helped improving this manuscript and are gratefully acknowledged. This research received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013 Grant Agreement 209035) and from the French PNP program (INSU-CNRS). The multianvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans is financially supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (Instrument National de l'INSU).

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.002>.

REFERENCES

- Albarède F. (2009) Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* **461**, 1227–1233.
- Alexander C. M. (1994) Trace-element distributions within ordinary chondrite chondrules – implications for chondrule formation conditions and precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3451–3467.
- Alexander C. M. O. and Ebel D. S. (2012) Questions, questions: Can the contradictions between the petrologic, isotopic, thermodynamic, and astrophysical constraints on chondrule formation be resolved? *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 1157–1175.
- Berry A. J., O'Neill H. St. C., Scott D. R., Foran G. J. and Shelley J. M. G. (2006) The effect of composition on Cr^{2+}/Cr^{3+} in silicate melts. *Am. Mineral.* **91**, 1901–1908.
- Bill H., Magne G., Balestra C. and Lovy D. (1986) A trigonally charge-compensated Y^{2+} ion in CaF_2 : a Jahn–Teller system. *J. Physics C: Solid State* **19**, 19–23.
- Blinova A. and Herd C. D. K. (2009) Experimental study of polybaric REE partitioning between olivine, pyroxene and melt of the Yamato 980459 composition: Insights into the petrogenesis of depleted shergottites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 3471–3492.
- Blundy J. and Wood B. (1994) Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature* **372**, 452–454.
- Blundy J. and Wood B. (2003) Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**, 383–397.
- Boyett M. and Carlson R. W. (2005) Nd-142 evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* **309**, 576–581.
- Brett R. and Sato M. (1984) Intrinsic oxygen fugacity on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 111–120.
- Brice J. C. (1975) Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals. *J. Cryst. Growth* **28**, 249–253.
- Burns R. G. (1970) Site preferences of transition metal ions in silicate crystal structures. *Chem. Geol.* **5**, 275–283.
- Burns V. and Burns R. G. (1975) Mineralogy of chromium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 903–910.
- Campbell A. J., Danielson L., Richter K., Seagle C. T., Wang Y. and Prakapenka V. B. (2009) High pressure effects on the iron–iron oxide and nickel–nickel oxide oxygen fugacity buffers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 556–564.
- Canil D. (1997) Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatites magmas. *Nature* **389**, 842–845.
- Canil D. (1999) Vanadium partitioning between orthopyroxene, spinel and silicate melt and the redox states of mantle source regions for primary magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 557–572.
- Canil D. (2002) Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth Planet. Sci. Lett.* **195**.
- Canil D., Johnston S. T. and Mihalynuk M. (2006) Mantle redox in Cordilleran ophiolites as a record of oxygen fugacity during partial melting and the lifetime of mantle lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **248**, 106–117.

- Carmichael I. S. E. (1991) Mineralogy and the redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **106**, 129–141.
- Cartier, C., Hammouda, T., Bouhifd, M.A., Boyet M. and Devidal J.L. (2013) Nb/Ta decoupling under low fo₂. Goldschmidt Conference Abstract.
- Clayton R. N. (1993) Oxygen isotopes in meteorites. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 115–149.
- Corgne A., Keshav S., Wood B., McDonough W. and Fei Y. (2008) Metal–silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 574–589.
- Dalou C., Koga K. T., Shimizu N., Boulon J. and Devidal J. L. (2011) Experimental determination of F and Cl partitioning between lherzolite and basaltic melt. *Contrib. Mineral. Petrol.* **163**, 591–609.
- Dauphas N., Davis A. M., Marty B. and Reisberg L. (2004) The cosmic molybdenum–ruthenium isotope correlation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **226**, 465–475.
- Davis F., Humayun M., Hirschmann M. M. and Cooper R. S. (2013) Experimentally determined mineral/melt partitioning of first-row transition elements (FRTE) during partial melting of peridotite at 3 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **104**, 232–260.
- Elkins L. J., Gaetani G. A. and Sims K. W. W. (2008) Partitioning of U and Th during garnet pyroxenite partial melting: Constraints on the source of alkaline ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 270–286.
- Fitoussi C. and Bourdon B. (2012) Silicon isotope evidence against an enstatite chondrite earth. *Science* **335**, 1477–1480.
- Frei D., Liebscher A., Franz G., Wunder B., Klemme S. and Blundy J. (2008) Trace element partitioning between orthopyroxene and anhydrous silicate melt on the lherzolite solidus from 1.1 to 3.2 GPa and 1,230 to 1,535°C in the model system Na₂O–CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂. *Contrib. Mineral. Petrol.* **157**, 473–490.
- Frost D. J. and McCammon C. A. (2008) The redox state of earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 389–420.
- Gagnon J. E., Fryer B. J., Samson I. M. and William-Jones A. E. (2008) Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **23**, 1529–1537.
- Ghose S., Schomaker V. and McMullan R. K. (1986) Enstatite, Mg₂Si₂O₆: A neutron diffraction refinement of the crystal structure and a rigid-body analysis of the thermal vibration. *Z. Kristallogr.* **176**, 159–175.
- Green T., Blundy J., Adam J. and Yaxley G. (2000) SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2–7.5 GPa and 1080–1200°C. *Lithos* **53**, 165–187.
- Grossman L., Beckett J. R., Fedkin A. V., Simon S. B. and Ciesla F. J. (2008) Redox conditions in the solar nebula: observational, experimental, and theoretical constraints. *Rev. Mineral. Geochem.* **68**, 93–140.
- Hammouda T. (2003) High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 357–368.
- Hammouda T., Chantel J. and Devidal J. L. (2010) Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 7220–7235.
- Hazen R. M. and Finger L. W. (1979) Bulk modulus–volume relationship for cation–anion polyhedra. *J. Geophys. Res.* **84**, 6723–6728.
- Hill E., Wood B. J. and Blundy J. D. (2000) The effect of Ca–Tschermarks component on trace element partitioning between clinopyroxene and silicate melt. *Lithos* **53**, 203–215.
- Hill E., Blundy J. D. and Wood B. J. (2011) Clinopyroxene–melt trace element partitioning and the development of a predictive model for HFSE and Sc. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **161**, 423–438.
- Hirsch L. M. and Shankland T. J. (1993) Quantitative olivine–defect chemical model: insights on electrical conduction, diffusion, and the role of Fe content. *Geophys. J. Int.* **114**, 21–35.
- Holzheid A., Palme H. and Chakraborty S. (1997) The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.* **139**, 21–38.
- Huebner, J.S. (1971) Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. In: *Research techniques for high pressure and high temperature* (ed. G. C. Ulmer), pp. 123–177.
- Hultgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T., Gleiser, M., Kelley, K. K. and Wagman, D.D.W. (1973) Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements.
- Jacquet E., Alard O. and Gounelle M. (2012) Chondrule trace element geochemistry at the mineral scale. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 1695–1714.
- Javoy M., Pineau F. and Demaiffe D. (1984) Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire). *Earth Planet. Sci. Lett.* **68**, 399–412.
- Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andrault D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A. and Jaupart C. (2010) The chemical composition of the Earth: enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 259–268.
- Karner J. M., Papike J. J., Sutton S. R., Shearer C. K., Burger P., Kay G. M. C. and Le L. (2008) Valence state partitioning of V between pyroxene–melt: effects of pyroxene and melt composition, and direct determination of V valence states by XANES. Application to Martian basalt QUE 94201 composition. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 1275–1285.
- Kennedy A. K., Lofgren G. E. and Wasserburg G. J. (1993) An experimental study of trace element partitioning between olivine, orthopyroxene and melt in chondrules: equilibrium values and kinetic effects. *Earth Planet. Sci. Lett.* **115**, 177–195.
- Klemme S., Günther D., Hametner K., Prowatke S. and Zack T. (2006) The partitioning of trace elements between ilmenite, ulvöspinel, armalcolite and silicate melts with implications for the early differentiation of the Moon. *Chem. Geol.* **234**, 251–263.
- Larimer J. W. and Buseck P. R. (1974) Equilibration temperatures in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 471–477.
- Li Z. X. and Lee C. T. (2004) The constancy of upper mantle fO₂ through time inferred from V/Sc ratios in basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **228**, 483–493.
- Libourel G., Krot A. and Tissandier L. (2006) Role of gas–melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**, 232–240.
- Longhi J. (1992) Experimental petrology and petrogenesis of mare volcanics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2235–2251.
- Mallmann G. and O'Neill H. S. C. (2009) The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *J. Petrol.* **50**, 1765–1794.
- Mallmann G. and O'Neill H. S. C. (2013) Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. *J. Petrol.*, 1–17.
- Marrocchi Y. and Libourel G. (2013) Sulfur and sulfides in chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **119**, 117–136.
- McCoy T. J., Dickinson T. L. and Lofgren G. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: a textural, chemical and phase relations view of melting and melt migration. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 735–746.

- McDade P., Blundy J. D. and Wood B. J. (2003) Trace element partitioning between mantle wedge peridotite and hydrous MgO-rich melt. *Am. Mineral.* **88**, 1825–1831.
- Meisel T., Walker R. and Morgan J. (1996) The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle. *Nature* **383**, 515–520.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A., Ginzburg I. V., Ross M., Seifert F. A., Zussman U., Aoki K. and Gottardi G. (1988) Nomenclature of pyroxenes. *Am. Mineral.* **73**, 1123–1133.
- Onuma N., Higuchi H., Wakita H. and Nagasawa H. (1968) Trace element partition between 2 pyroxenes and host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 47.
- Papike J. J. (2005) Comparative planetary mineralogy: valence state partitioning of Cr, Fe, Ti, and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene, and spinel from planetary basalts. *Am. Mineral.* **90**, 277–290.
- Papike J. J., Karner J. M. and Shearer C. K. (2004) Comparative planetary mineralogy: V/(Cr + Al) systematics in chromite as an indicator of relative oxygen fugacity. *Am. Mineral.* **89**, 1557–1560.
- Papike J. J., Spilde M. N., Fowler G. W., Layne G. D. and Shearer C. K. (1995) The Lodran primitive achondrite: Petrogenetic insights from electron and ion microprobe analysis of olivine and orthopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3061–3070.
- Pertermann M. and Hirschmann M. M. (2003) Anhydrous partial melting experiments on MORB-like eclogite: Phase relations, phase compositions and mineral-melt partitioning of major elements at 2–3 GPa. *J. Petrol.* **44**, 2173–2201.
- Pertermann M., Hirschmann M. M., Hametner K., Gunther D. and Schmidt M. W. (2004) Experimental determination of trace element partitioning between garnet and silica-rich liquid during anhydrous partial melting of MORB-like eclogite. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **5**.
- Robie R.A. and Hemmingway B.S. (1995), *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar Pressure and at Higher Temperatures*. U.S. Geological Survey Bulletin 2131.
- Rubin A. E. (1983) Impact melt-rocks clasts in the hvittis enstatite chondrite breccia: implications for a genetic relationship between EL chondrites and aubrites. *J. Geophys. Res.* **88**, B293–B300.
- Savage P. S. and Moynier F. (2013) Silicon isotopic variation in enstatite meteorites: clues to their origin and Earth-forming material. *Earth Planet. Sci. Lett.* **361**, 487–496.
- Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751–767.
- Shearer C. K. and Papike J. J. (2005) Early crustal building processes on the moon: models for the petrogenesis of the magnesian suite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3445–3461.
- Simon S. B., Sutton S. R. and Grossman L. (2007) Valence of titanium and vanadium in pyroxene in refractory inclusion interiors and rims. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3098–3118.
- Sun C. and Liang Y. (2013) Distribution of REE and HFSE between low-Ca pyroxene and lunar picritic melts around multiple saturation points. *Geochim. Cosmochim. Acta* **119**, 340–358.
- Trinquier A., Birck J. L. and Allegre C. J. (2007) Widespread Cr-54 heterogeneity in the inner solar system. *Astrophys. J.* **655**, 1179–1185.
- Trinquier A., Elliott T., Ulfeck D., Coath C., Krot A. N. and Bizzarro M. (2009) Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science* **324**, 374–376.
- van Achteberg E., Ryan C. G., Jackson S. and Griffin W. L. (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS. *Laser-Ablation-ICPMS in the earth sciences, principles and applications short course series* **29**, 239–243.
- van Kan Parker M., Mason P. R. D. and van Westrenen W. (2011a) Experimental study of trace element partitioning between lunar orthopyroxene and anhydrous silicate melt: effects of lithium and iron. *Chem. Geol.* **285**, 1–14.
- van Kan Parker M., Mason P. R. D. and van Westrenen W. (2011b) Trace element partitioning between ilmenite, armalcolite and anhydrous silicate melt: Implications for the formation of lunar high-Ti mare basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4179–4193.
- van Westrenen W., Allan N. L., Blundy J. D., Purton J. A. and Wood B. J. (2000) Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets – comparison with experimental garnet-melt partitioning data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1629–1639.
- Wade J. and Wood B. J. (2001) The Earth's "missing" niobium may be in the core. *Nature* **409**, 75–78.
- Wade J. and Wood B. J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 78–95.
- Wadhwa M. (2001) Redox state of Mars's upper mantle and crust from Eu anomalies in shergottite pyroxene. *Science* **291**, 1527–1530.
- Williams (1971) Equilibrium temperatures, pressures, and oxygen fugacities of the equilibrated chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 407–411.
- Wood B. J. and Blundy J. D. (1997) A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contrib. Mineral. Petrol.* **129**, 166–181.
- Yao L., Sun C. and Liang Y. (2012) A parameterized model for REE distribution between low-Ca pyroxene and basaltic melts with applications to REE partitioning in low-Ca pyroxene along a mantle adiabat and during pyroxenite-derived melt and peridotite interaction. *Contrib. Mineral. Petrol.* **164**, 261–280.
- Zipfel J., Palme H., Kennedy A. K. and Hutcheon I. D. (1995) Chemical composition and origin of the Acapulco Meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3607–3627.

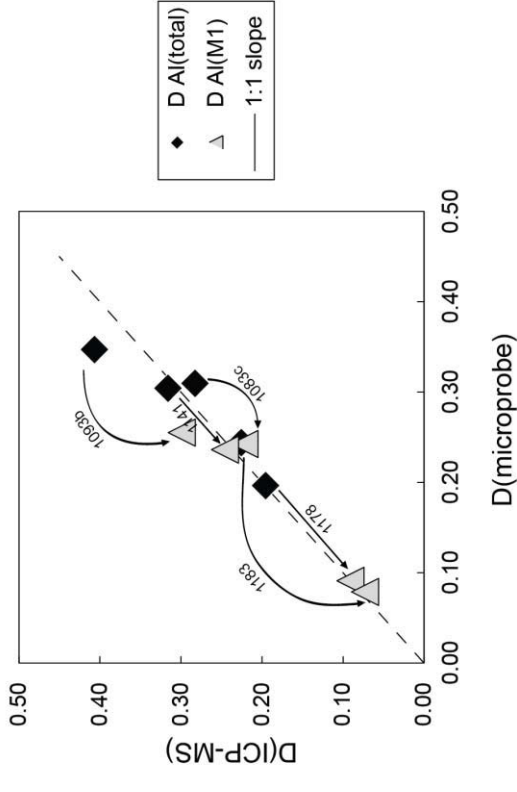
Associate editor: Wim van Westrenen

Supplementary data 1: Al partition coefficients calculated from electron microprobe analyzes versus Al partition coefficients calculated from ICP-MS analyzes.

	Electron microprobe							LA-ICP-MS										
	Pyroxene (wt%)			melt (wt%)		D Al(tot)		D Al(M1)		Pyroxene (ppm)			melt (ppm)		D Al(tot)		D Al(M1)	
	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	sig	
1083c	0.84	0.25	2.71	0.06	0.31	0.10	0.24			7634	1384	27013	1109	0.28	0.06	0.22		
1093b	1.20	0.11	3.469	0.165696	0.35	0.05	0.26			11715	865	28816	5360	0.41	0.11	0.30		
1133	0.43	0.03	1.51	0.04	0.29	0.03	0.29			na		na						
1135	0.40	0.04	2.14	0.20	0.19	0.03	0.19			na		na						
1137	0.82	0.10	2.44	0.01	0.33	0.04	0.31			na		na						
1141	0.42	0.03	1.37	0.12	0.30	0.05	0.24			4385	159	13880	653	0.32	0.03	0.25		
1178	0.39	0.04	2.00	0.03	0.20	0.03	0.09			3783	553	19359	620	0.20	0.03	0.09		
1183	0.52	0.01	2.14	0.17	0.24	0.02	0.08			4698	153	20827	685	0.23	0.01	0.07		

na = not analyzed

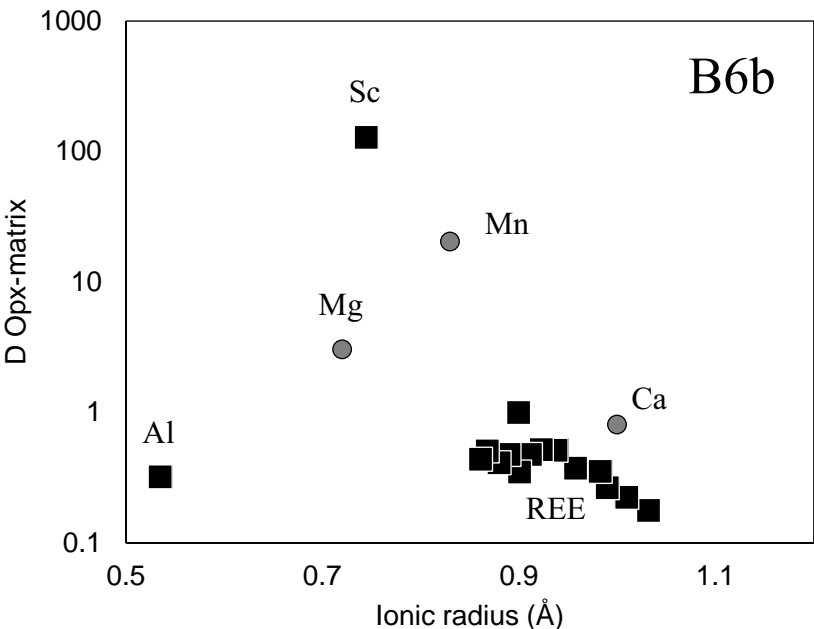
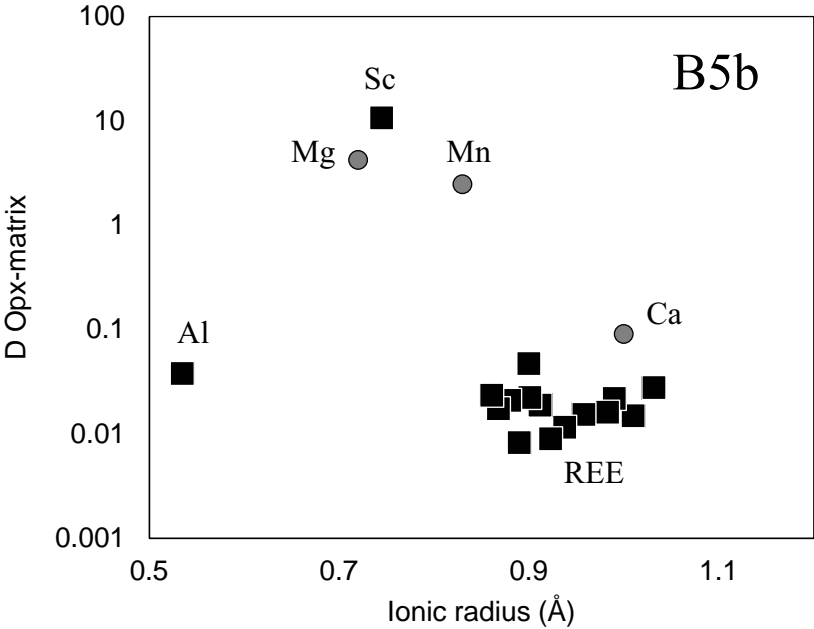
The grey/bold lines shows the data reported in Table 3.
Aluminum content in M1 site has been calculated following Morimoto et al. (1988).



The figure shows that the analytical method (electron microprobe or laser ablation ICP-MS) is not critical to calculate Al partition coefficients. There is a good agreement between the D Al(tot), but also between the D Al(M1).

Supplementary data 2

Example of two dataset of opx/matrix partition coefficients of two chondrules (B5b and B6b) that attest of non-equilibrium between pyroxene and matrix. Indeed it is not possible to fit these data with a lattice strain model because trace element distribution are not only controlled by crystal-chemical parameters. Circle represent divalent elements and squares trivalent elements. Data are from Alexander (1994).



3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude confirme que la fugacité d'oxygène joue un rôle essentiel dans le partage des éléments multivalents. L'établissement d'une banque de données, d'un modèle permettant de tester l'équilibre thermodynamique, ainsi que des relations précises entre coefficients de partage et fO_2 ouvrent de nombreuses pistes pour la compréhension des objets du système solaire.

Les résultats obtenus sur les chondres, bien que plutôt destinés à servir d'exemple méthodologique, apportent néanmoins des informations intéressantes. Nous trouvons que les pyroxènes de trois chondres de type I se sont équilibrés à $IW-7 \pm 1$. Cela correspond aux conditions canoniques en oxygène de la nébuleuse. Ces résultats paraissent à première vue contradictoires avec les travaux de Marrocchi & Libourel (2013). Leur modèle prédit en effet que les conditions en fO_2 et fS_2 nécessaires à la formation d'assemblages pyroxène + FeS en bordure des chondres sont nécessairement plus oxydantes ($>IW-3$) que celles de la nébuleuse. Grossman (2010) et Fedkin et al., (2012), en se basant sur le contenu en FeO des olivines, proposent quant à eux une formation des chondres de type I entre $IW-1$ et $IW-2$. Au contraire, de nombreux indices (tels que le ratio Ti^{3+}/Ti^{4+} des pyroxènes, Simon et al., 2006) prouvent que les inclusions réfractaires présentes dans les chondrites se sont formées à partir du gaz solaire, atours de $IW-7$ (Grossman et al., 2008 ; Grossman, 2010). Les processus envisagés pour oxyder la nébuleuse solaire (sédimentation de poussière enrichie en oxygène sur le plan médian du disque et transport radial de glaces d'eau à l'intérieur de la limite des glaces) ne sont pour l'instant pas assez efficaces pour produire les conditions supposées de formation des chondres (Grossman et al., 2008). Une étude approfondie des éléments traces dans chacune des différentes parties des chondres, ainsi que des expériences d'équilibre gaz-silicate devraient aider à mieux cerner le problème.

De manière plus générale, la principale perspective de ce travail serait de réaliser une étude géochimique des orthopyroxènes extraterrestres, les analyses complètes et modernes étant pour le moment rares. A cette occasion, il sera important d'analyser de manière systématique le maximum de REE et HFSE. En effet nous avons vu dans ce chapitre que posséder un beau lot de données permet de modéliser les coefficients de partage de manière fiable et d'obtenir des informations sur l'équilibre du système étudié. Une attention particulière devrait aussi être portée à l'analyse complète des matrices ou verres englobant les pyroxènes étudiés, car c'est le

partage des éléments et non pas leur concentration seules qui donnent des indications précises sur leurs conditions de formation. Les relations établies entre coefficients de partage et fO_2 , et particulièrement le proxy $D(\text{Cr})/D(\text{V})$ pourront ainsi être appliqués à de nombreux objets, à l'instar des chondres présentés dans cette étude.

CHAPITRE 5 : PARTAGE METAL – SILICATE EN CONDITIONS REDUCTRICES

1. OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'extraction progressive du métal formant le noyau de la Terre a laissé une empreinte dans le manteau primitif, dont la composition chimique présente un appauvrissement en éléments modérément sidérophiles. Le partage de ces éléments entre métal et silicate est contrôlé par de nombreux paramètres dont la pression, la température, la composition, et la fugacité d'oxygène. La paramétrisation du partage de ces différents éléments permet de réaliser des modèles d'accrétion complexes dans lequel les auteurs font intervenir un grand nombre de variables : nombre et nature chimique des impacteurs accrétés, degrés d'équilibre métal-silicate, profondeur et température de l'océan magmatique etc. Les résultats des simulations sont ensuite croisés à la composition en différents éléments sidérophiles de la Terre silicatée, et les paramètres produisant le meilleur analogue sont ainsi identifiés (Wood, 2006 ; Rubie et al., 2011 ; Siebert et al., 2011 ; Richter, 2011 ; Siebert et al., 2013). Dans les études expérimentales produisant les données de partage, l'effet de la pression et de la température ont été rigoureusement étudiés. La fugacité d'oxygène est quant à elle maîtrisée mais souvent restreinte aux conditions supposées du dernier équilibre métal-silicate terrestre : IW-2 (Wood et al., 2009).

L'intérêt de travailler avec les HFSE est que ces éléments, a priori lithophiles, sont par définition fortement chargés, ce qui rend leur partage métal-silicate très sensible à la fO_2 (nous développerons ce point dans la partie suivante) et en fait de potentiels sidérophiles en conditions réductrices. Le premier objectif de cette étude est donc de définir l'état et le partage des HFSE sur une gamme de conditions rédox assez large pour réaliser un paramétrage des coefficients de partage en fonction de la fO_2 .

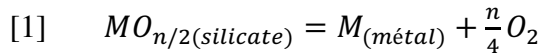
V et Cr sont relativement abondants dans les objets naturels, et de nombreux auteurs (Corgne et al., 2008 ; Mann et al., 2009 ; Siebert et al., 2011 ; Siebert et al., 2013) ont étudié leur comportement dans les systèmes métal-silicate pour apporter des contraintes sur la formation du noyau. Nous verrons dans la partie suivante que le partage de V et Cr est très complexe et que ces éléments ne sont donc pas de bons traceurs de la ségrégation métallique.

Nb et Ta sont quant à eux impliqués dans un grand paradoxe géochimique : bien que Nb et Ta soient a priori réfractaires et lithophiles, le rapport Nb/Ta de la Terre silicatée est significativement sub-chondritique. Nous verrons dans la 3^{ème} partie l'importance de la fO_2 sur le comportement du Nb et du Ta et nous modéliserons l'évolution de leurs proportions dans la Terre, la Lune, Mars et 4-Vesta. Afin de consolider ces résultats, nous sonderons directement la valence des cations (Nb et Ta) dans des verres équilibrés à très faible fO_2 .

Au cours de ce travail nous avons aussi obtenu des résultats sur le partage des REE entre métal et silicate en conditions réductrices. La principale conclusion de ce volet est que le partage de ces éléments est quasiment insensible à la fO_2 et que les REE ne sont donc pas fractionnées entre elles dans le manteau primitif lors de l'extraction du noyau, contrairement à ce qui a pu être proposé (Andreasen et al., 2008). Ces résultats sont intégrés à un manuscrit accepté pour publication dans *Earth and Planetary Science Letter* et présenté en Annexe.

2. IMPACT DE LA fO_2 SUR LE COMPORTEMENT DE V ET CR

Le transfert d'un élément M de valence n du silicate vers le métal implique une réduction (Wood et al., 2009) selon la relation d'équilibre :



L'état de cet équilibre est donné par la formule de l'enthalpie libre :

$$[2] \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{a_M^{métal} \times (f_{O_2})^{\frac{n}{4}}}{a_{MO_{n/2}}^{silicate}} = 0$$

$$[3] \quad \ln \frac{a_M^{métal}}{a_{MO_{n/2}}^{silicate}} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} - \frac{n}{4} \ln(f_{O_2})$$

On approxime le rapport des activités comme étant le coefficient de partage (rapport des concentrations), ce qui est justifié car les éléments traces se trouvent dans le domaine de Henry (grande dilution des éléments considérés dans les systèmes) où le coefficient d'activité d'un élément est constant, et son activité est donc proportionnelle à sa fraction molaire:

$$[4] \quad \ln \frac{a_M^{métal}}{a_{MO_{n/2}}^{silicate}} \approx \ln D_M^{\frac{métal}{silicate}} (molaire)$$

Ainsi, en traçant des graphiques du type $\log D_M^{\frac{\text{métal}}{\text{silicate}}}$ versus $\log fO_2$, les pentes décrites par les données correspondent au coefficient $-n/4$ et sont donc directement reliés à la valence du cation dans le silicate. Les valences importantes des HFSE produisent des pentes fortes et le coefficient de partage de ces éléments varie donc fortement en fonction de la fO_2 . Ces éléments sont connus pour passer d'un comportement lithophile à un comportement sidérophile en conditions réductrices.

La Figure 5-1 présente les coefficients de partages molaire métal (alliage liquide) / liquide silicaté du chrome et du vanadium obtenus dans cette étude, compilées avec des données de la littérature. Les diagrammes permettant d'interpréter les pentes en termes de valence doivent normalement être composées de données expérimentales isothermes (voir équation 3). Nous présentons cependant ici des données obtenues dans des conditions très variables pour mettre en avant l'influence prédominante de la fO_2 sur les autres paramètres. Les données sont donc, malgré leur diversité, compatibles avec les états d'oxydation qu'on leur attribue dans ces conditions : Chrome principalement divalent en dessous de IW et Vanadium trivalent à jusqu'à IW-4 puis divalent en conditions plus extrêmes dans les liquides silicatés (Hanson & Jones, 1998 ; Canil, 1999 ; Papike et al., 2004 ; Karner et al., 2008 ; Corgne et al., 2008 ; Mallmann & O'Neill, 2009 ; Mann et al., 2009 ; Siebert et al., 2011). Cependant l'influence de la température, de la pression et de la composition (notamment l'utilisation de capsule de graphite ou non qui introduit du carbone dans l'alliage métallique a une grande influence sur les activités dans le métal) sont responsables de la dispersion des données.

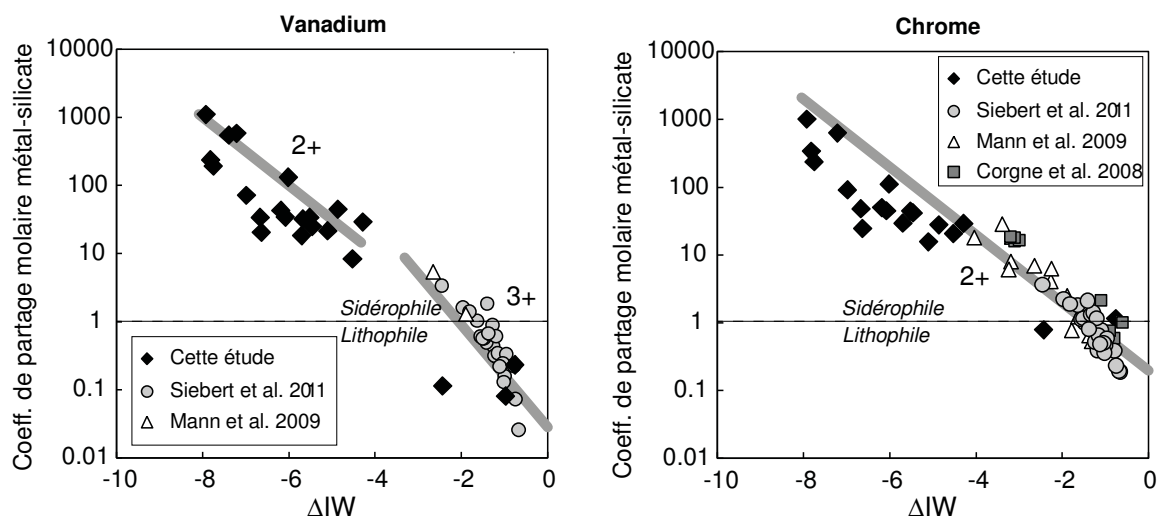


Figure 5-1 : Coefficients de partage molaire métal/silicate en fonction de la fO_2 .

A partir d'un lot de données Cr et V obtenues à haute-pression, Siebert et al. (2013) proposent un modèle alternatif dans lequel la Terre pourrait se former à partir de matériaux oxydés (chondrites ordinaires et carbonées) en conditions oxydantes. Ces conditions favoriseraient la solubilisation de l'oxygène dans le noyau à haute pression, ce qui chamboulerait les coefficients de partage du chrome et du vanadium (Figure 5-2). Cr et V semblent donc finalement se comporter de manière très complexe et il apparaît difficile des les utiliser dans les modèles d'accrétion tant que leur comportement ne sera pas paramétré en fonction de toutes les grandeurs importantes. Il serait intéressant à ce titre d'utiliser nos nouvelles données pour faire une régression multi-paramètres intégrant pleinement la fO_2 , et d'y intégrer de manière précise les changements de valence de ces éléments.

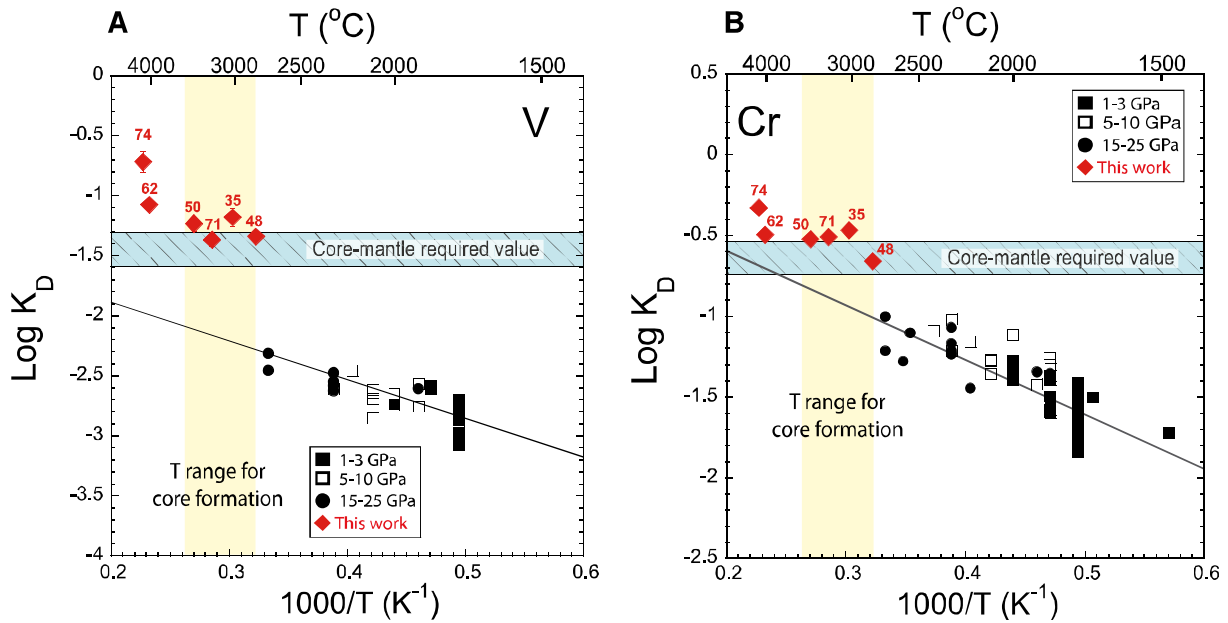


Figure 5-2 : Partage du chrome et du vanadium en fonction de l'inverse de la température. Les données sont issues d'expériences réalisées à diverses pressions. Les expériences réalisées en conditions oxydantes et à très haute pression (35-74 GPa, en rouge) sont largement au-dessus de la tendance paramétrée avec les données de plus basse pression (en noir et blanc). Cette compatibilité décuplée dans le métal est attribuée à l'influence de l'oxygène en solution dans l'alliage. Figure extraite de Siebert et al. (2013).

3. « REDOX CONTROL ON Nb/Ta FRACTIONATION DURING
PLANETARY ACCRETION ». *LETTRE PUBLIEE DANS NATURE GEOSCIENCE.*

Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation

Camille Cartier^{1,2,3*}, Tahar Hammouda^{1,2,3}, Maud Boyet^{1,2,3}, Mohamed Ali Bouhifd^{1,2,3} and Jean-Luc Devidal^{1,2,3}

As the Earth accreted, metallic materials segregated from silicates to form the iron-rich core. The proportions of the refractory lithophile elements in the silicate part of the Earth are thought to have remained similar to that of chondrite meteorites throughout accretion¹. However, although niobium (Nb) and tantalum (Ta) are both classified as refractory lithophile elements and share a similar degree of incompatibility in mineral structures², the Nb/Ta ratio of the bulk silicate Earth is subchondritic³. To explain this paradox, it has been proposed that Nb becomes siderophile at the high pressures of core formation, and was preferentially removed from the silicate Earth^{4–6}. Here we conduct metal/silicate partitioning experiments at a range of oxygen fugacities and show that Nb and Ta are both siderophile elements under reducing conditions, but become so at different oxygen fugacities, leading to fractionation. We find that pressure has a negligible influence on the Nb/Ta ratio. Applying our partitioning data to existing theoretical accretion models^{7,8}, we reproduce the Nb/Ta ratios of the bulk silicate Earth, Mars and the differentiated asteroid 4 Vesta, and discuss the implications for Moon formation. We conclude that planetary accretion of reduced materials played an important role in the chemical evolution of Earth and, more generally, that Nb and Ta can be used to trace prevailing oxygen fugacities during the segregation of planetary cores.

Terrestrial planet formation followed a complex process of collision/accretion involving undifferentiated bodies (chondrites) and differentiated planetesimals. On the basis of recent models, it is widely accepted that the Earth went through a first stage of accretion from small objects made of highly reduced material coming from the inner Solar System, followed by a phase of collision with increasingly large and oxidized planetesimals^{8,9}. These models combine mass-balance calculations and experimental data to constrain the behaviour of elements during early Earth's evolution. In this respect, Nb and Ta have been assumed to exhibit refractory lithophile behaviour^{10,11}. However, it has been shown that the bulk silicate Earth (BSE) has a subchondritic Nb/Ta ratio ($\text{Nb/Ta(BSE)} = 14 \pm 0.3$; $\text{Nb/Ta(chondrites)} = 19.9 \pm 0.6$ (ref. 3)). To resolve this paradox, three main solutions have been proposed: the Earth has a hidden silicate reservoir characterized by a superchondritic Nb/Ta that originated from the subduction of refractory eclogite through Earth's history¹²; early storage of the late-stage residual melt from the magma ocean¹³; the 'missing Nb' has been sequestered into the core at pressure >25 GPa and moderately low oxygen fugacities (f_{O_2} ; IW-2 to IW-1.5; ref. 4).

In this study, we investigated Nb and Ta partitioning between molten silicates and Fe-rich alloy liquids at 5 GPa under controlled oxygen fugacities, ranging from Fe–FeO (IW) equilibrium, down to IW-8 (8 orders of magnitude more reducing than IW). This wide range of f_{O_2} addresses the known values of reduced Solar System objects¹⁴. Our main aim was to quantitatively determine the impact of oxygen fugacity on the evolution of Nb/Ta ratio under conditions relevant to Earth accretion and segregation of its core (IW-5 to IW-2; ref. 8). The experimental and analytical procedures are described in the Methods. Experimentally determined Nb/Ta ratios of silicate melts are shown in Fig. 1. When combined with literature data, the results show that, although Nb/Ta remains constant at moderately reducing f_{O_2} (down to IW-2), major fractionation occurs as f_{O_2} is further decreased (Fig. 1a). The largest fractionation ($\text{Nb/Ta} = 0.04 \pm 0.01$) occurs at about IW-4 ± 1 and Nb/Ta seems to converge back to 1 at the lowest values of investigated f_{O_2} . Experimental data ranging from 2 to 25 GPa (Fig. 1b) do not show Nb/Ta fractionation that could be attributed to the sole effect of pressure as previously suggested⁴. In fact, the effect of f_{O_2} seems to dominate all other parameters by varying the Nb/Ta ratio by about two orders of magnitude between IW and IW-8 (Fig. 1). Therefore, we conclude that oxygen fugacity trumps the other variables (temperature, pressure, composition) and controls the Nb/Ta fractionation during core segregation.

Nb/Ta decoupling is due to variation of metal/silicate partition coefficients ($D^{\text{met/sil}}$) of Nb and Ta as a function of f_{O_2} (Fig. 2). For both elements, $D^{\text{met/sil}}$ increase as oxygen fugacity is decreased, until they both become siderophile. This trend does not seem to be affected by pressure or any other parameter, as shown by the variety of experimental conditions shown in Fig. 2. The key point is that, as oxygen f_{O_2} is decreased, Nb becomes siderophile before Ta. Nb becomes siderophile and thus starts to concentrate into the Fe–Ni phase below \sim IW-2, whereas Ta starts to be siderophile for more reduced conditions ($\leq \sim$ IW-3). This f_{O_2} offset causes the abrupt Nb/Ta decoupling between \sim IW-2 and \sim IW-6 (Fig. 1a), followed by smooth return to unfractionated ratio as the two D values merge at the lowest f_{O_2} . The $D^{\text{met/sil}}$ values for Nb and Ta, as well as the Nb/Ta ratios have been parameterized as a function of f_{O_2} (see Supplementary Information) to model their evolution during Earth's accretion (Fig. 3).

Our new data have been used as input parameters to reassess Nb and Ta behaviour in planetary accretion models considering precursor impactors that differentiated under very to moderately low oxygen fugacities. We adopted the continuous accretion model proposed in ref. 8, model HET-2, that reproduces best the major

¹Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France, ²CNRS, UMR 6524, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France, ³IRD, R 163, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France. *e-mail: C.Cartier@opgc.univ-bpclermont.fr

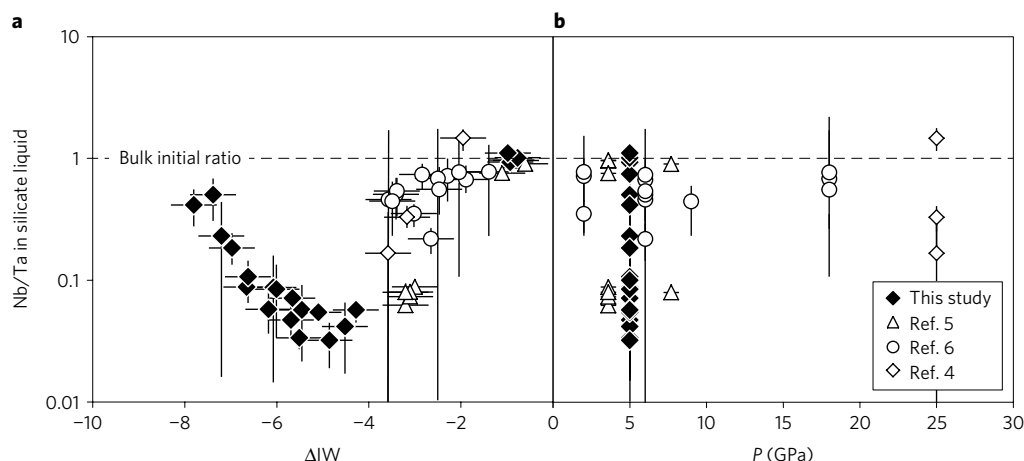


Figure 1 | Nb/Ta ratios of experimental silicate melts. a, Nb/Ta variation as a function of oxygen fugacity (f_{O_2}). Vertical error bars correspond to the propagation of uncertainties on Nb and Ta concentrations and horizontal error bars correspond to the mean error on f_{O_2} estimates (0.5). Nb and Ta contents of the silicate liquid are in weight percentage and f_{O_2} is relative to Fe-FeO (IW) equilibrium. Our data (filled symbols) are compared with literature data^{4–6} (open symbols) from experiments conducted under variable conditions and for which Nb/Ta initial bulk is ~ 1 . The silicate Nb/Ta is fractionated as a function of f_{O_2} . Pressure, temperature and bulk composition seem to have negligible impact on Nb/Ta ratio. **b**, Nb/Ta variation as a function of pressure. The data points are the same as in **a**. Vertical error bars correspond to the propagation of uncertainties on Nb and Ta concentrations and horizontal error bars correspond to the error on experimental pressure. The data show no correlation with pressure.

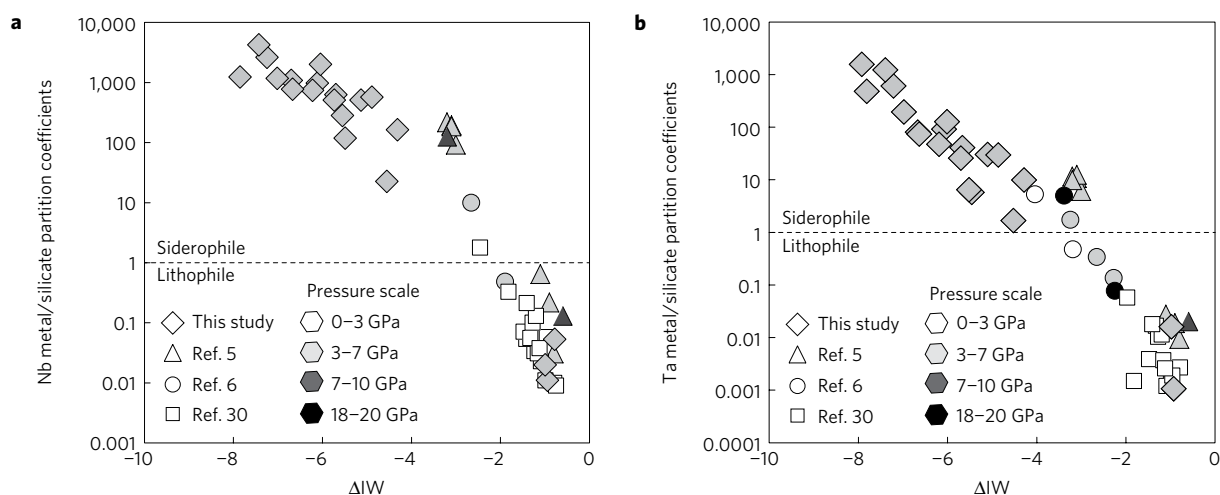


Figure 2 | Nb and Ta metal/silicate melt partition coefficients as a function of oxygen fugacity. a, b, Nb (**a**) and Ta (**b**) partition coefficients are on a molar basis and f_{O_2} is expressed relative to Fe-FeO equilibrium (IW). Nb becomes siderophile at around IW-2 and Ta at around IW-3. Our data are combined with literature data^{5,6,30} from experiments conducted under variable pressures, variable temperatures and from experiments that were run only in graphite capsules. Nb and Ta partitioning seem to be strongly dependent on oxygen fugacity, and on the contrary show little dependence on pressure.

elements for the Earth's mantle and core. Here, the presence of a magma ocean is implicitly assumed throughout the period of impactor arrival. The main features of the model are: the initial 60–70% of the Earth mass are formed from highly reduced material (\sim IW-5); the last accreted material is more oxidized but still reduced (IW-2) compared with CI chondrites; disequilibrium is required such that the cores of the final 4–8 impactors fail to equilibrate completely with the magma ocean. We used the 24 accretion steps and their corresponding f_{O_2} equilibria of the HET-2 model (shown in Fig. 3). We modified only two parameters. First, we calculated Nb and Ta partition coefficients at every f_{O_2} , using the metal/silicate partition coefficients versus f_{O_2} relationship obtained by regression of data presented in Fig. 2 (see details in Supplementary Information). Second, we applied impactor Nb and Ta concentrations measured in chondrites¹: Nb = 247 ppb and Ta = 13.3 ppb in enstatite chondrite for reduced impactors;

Nb = 377 ppb and Ta = 18.8 ppb in ordinary chondrite for oxidized impactors. Indeed, these meteorite intrinsic oxygen fugacities are close to those of the model¹⁵, and also their average bulk Nb/Ta (19.3) fits into the chondritic range, unlike the values taken by the authors of ref. 8 (Nb/Ta = 17.4). The result is presented in Fig. 3. The Nb/Ta ratio of BSE remains very low during the first reduced accretion steps, and strongly increases with the arrival of the last and more oxidized impactors, reaching 12.8 at the end of accretion. This final value compares favourably to the BSE ratio of 14 ± 0.3 (ref. 3). Therefore, this heterogeneous continuous accretion model reproduces the subchondritic Nb/Ta ratio of BSE when combining enstatite and ordinary chondrite bricks to build the Earth. At the end of accretion, the BSE Nb and Ta contents are lower than the previous primitive mantle composition estimates that are based on the assumption of the strict lithophile behaviour of these two elements¹⁶. To consider the uptake of Nb and Ta

Table 1 | Experimental conditions and results.

Run	P (GPa)	T (K)	ΔIW	Silicate Nb/Ta	σ	D(Nb)	σ	D(Ta)	σ
1183-EL	5	1,993	−0.8	1.01	0.05	0.052	0.004	-	-
1137-EL	5	1,973	−0.9	0.93	0.09	0.01	0.01	0.001	0.003
1198-basalt	5	2,073	−1.0	1.11	0.06	0.02	0.02	0.015	0.013
1211-basalt	5	2,123	−4.3	0.06	0.01	156	63	9.9	0.4
1207-EL	5	2,073	−4.5	0.04	0.02	22	21	1.7	0.1
1212-EL	5	2,123	−4.9	0.03	0.01	540	313	30	2
1210-EL	5	2,073	−5.1	0.05	0	483	126	30	1
1136-EL	5	1,913	−5.5	0.06	0.04	113	104	6	1
1136b-EL	5	1,913	−5.5	0.03	0.01	268	105	6.4	0.3
1082-EL	5	2,023	−5.7	0.07	0.01	596	52	41	1
1133-EL	5	1,963	−5.7	0.05	0.01	483	129	26	4
1093b-EL	5	1,953	−6.0	0.08	0.05	1,884	1,390	128	22
1093-EL	5	1,953	−6.1	0.09	0.07	919	178	92	76
1135-EL	5	1,923	−6.2	0.06	0.02	702	594	48	6
1083c-EL	5	1,883	−6.6	0.11	0.05	728	559	74	7
1083b-EL	5	1,883	−6.7	0.09	0.01	1,027	635	81	6
1141-EL	5	1,873	−7.0	0.18	0.05	1,104	393	196	12
1140-EL	5	1,973	−7.2	0.23	0.21	2,461	2,725	616	188
1162-EL	5	1,923	−7.4	0.5	0.19	3,988	3,123	1,246	197
1178-EL	5	1,853	−7.8	0.42	0.13	1,165	342	487	102
1184-EL	5	1,913	−7.9	-	-	-	-	1,585	427

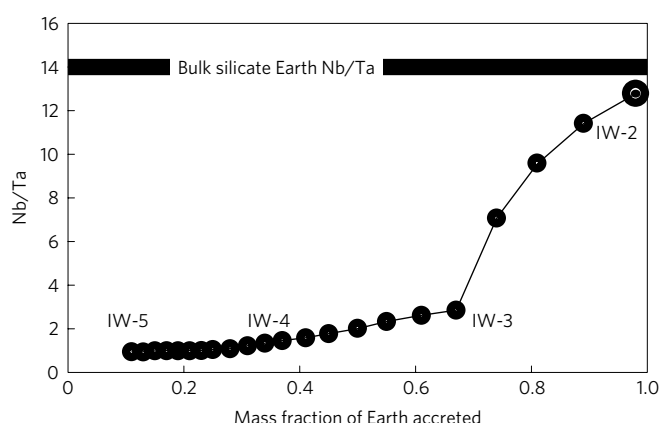


Figure 3 | Evolution of bulk silicate Earth (BSE) Nb/Ta during heterogeneous Earth accretion. This calculation is based on the HET-2 (24 stages) model⁸ that we re-evaluated with our new partitioning data. We assumed that the small, reduced impactors have enstatite chondrite (EH3 type) Nb and Ta contents and the bigger and more oxidized ones have ordinary chondrite (H6 type) Nb and Ta contents (values from ref. 3). At the end of accretion, our model predicts a BSE Nb/Ta = 12.8, which compares favourably to the BSE estimated value of 14 ± 0.3 .

by the core, these estimates should be reduced by about 60% for Nb and 40% for Ta. Considering these new results, the Nb/U ratio of the BSE is significantly lower than values measured in oceanic lavas (40–50; ref. 2). However, the U content of the silicate mantle sampled by volcanism may also have been overestimated in previous primitive mantle composition¹⁶. U partially segregated into the core¹⁷ and because it is slightly more incompatible than Nb during silicate processes, any early silicate processes (collisional erosion¹⁸, magma ocean¹⁹) must have lowered the Nb/U ratio. When all of these effects are considered, we obtain a Nb/U ratio of about 35.

As Mars, 4 Vesta and the Moon have a very low mass compared with the Earth (11%, 1% and 0.004% respectively), and as building

a body with small impactors results in complete re-equilibration at every stage of accretion²⁰, it is realistic to use single-stage core formation models. Assuming the f_{O_2} of core–magma ocean equilibrium, we can thus calculate the Nb/Ta ratios of the silicate parts. Mars equilibrium redox conditions are close to IW (ref. 21). Using our data, the corresponding silicate Nb/Ta is 20.1, in agreement with the estimated martian ratio (unfractionated from the chondritic value³). In the same way, using a value of IW-1.5 for 4 Vesta equilibration^{21,22}, we obtain a silicate Nb/Ta of 18.7, which is also in agreement with the slightly subchondritic value measured in eucrites³.

In the case of the Moon, the authors of ref. 3 have estimated a Nb/Ta value of 17.0 ± 0.8 . The first successful Moon-forming collisions studied through simulations have considered a Mars-sized impactor²³ and predicted a Moon composed at 60–90 wt% of impactor. These results are in agreement with those of ref. 8 because they evoke the participation of ~70% of impactor and 30% of proto-Earth mantle to explain the FeO content of the Moon. In our reassessment of this model (and assuming a lunar core of 1 wt% and a magma equilibration at IW-1 (ref. 24), we find a Nb/Ta of 17.7 for the Moon, which is in agreement with the estimated value. Recent simulations are able to explain the isotopic similarity between Earth and the Moon, by considering that the Moon is largely made of Earth's mantle^{25–27}. However, they cannot account for the Nb/Ta difference between Earth and the Moon because the higher Moon Nb/Ta cannot be inherited from Earth's mantle. This new paradox can be resolved by considering one of the following hypotheses. First, isotopic equilibration is faster than chemical equilibration. Such decoupling has been documented in the case of diffusion in silicate melts²⁸. In this context, Nb/Ta of the Moon is largely influenced by the impactor signature, whereas isotopic ratios reflect Earth/Moon equilibrium. Second, measured Nb/Ta in lunar samples are not representative of the bulk silicate Moon and we may still be lacking information about the deeper parts of our satellite. Third, the Moon may have the chemical signature of the Earth's upper mantle at the time of impact, whose Nb/Ta was higher than the modern value owing to the crystallization of perovskite²⁹. This signature has been erased subsequent to the homogenization of the whole Earth's mantle.

Methods

We performed 21 experiments at 5 GPa and variable intrinsic oxygen fugacities (f_{O_2}). All of the experiments were run in a multi-anvil apparatus, in graphite capsules (see Supplementary Methods for more details). Starting material consists of EL6 meteorite material, except for two experiments that were run with a tholeiitic basalt, to study compositional effects. Both starting materials were doped with 200 ppm Nb and Ta as AAS standard solutions to the mixture, so that every experiment has a bulk Nb/Ta = 1. To vary the f_{O_2} between the experiments, we added different amounts of metallic Si to the starting material, following a standard method⁷. Intrinsic oxygen fugacities are calculated after experiment from thermodynamic modelling of Si–SiO₂ and Fe–FeO equilibria between metallic and silicate liquids from electron microprobe analyses (all calculation details are given in Supplementary Methods), and expressed relative to the Fe–FeO buffer (IW). Experimental charges contain different phases in equilibrium: metallic melt, silicate melt, enstatite, coesite and sulphide melt, whose presence and proportions vary with the composition and the temperature of the experiments (Supplementary Fig. 1). This study focuses on only metallic and silicate melt equilibria. The compositions of phases in all experiments have been analysed using electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (see Supplementary Methods for more detail, and Supplementary Table 1 for full chemical analyses). On the basis of these analyses, we calculated molar Nb and Ta metal/silicate partition coefficients $D_{\text{element}} = (X_{\text{element}}^{\text{metal}} \text{ (mol\%)}) / (X_{\text{element}}^{\text{silicate}} \text{ (mol\%)})$ in silicate melt) and silicate–melt Nb/Ta ratios. Experimental parameters and results are given in Table 1.

Received 19 September 2013; accepted 3 June 2014;
published online 29 June 2014

References

- Kargel, J. S. & Lewis, J. S. The composition and early evolution of Earth. *Icarus* **105**, 1–25 (1993).
- Hofmann, A. W. Chemical differentiation on the Earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297–314 (1988).
- Münker, C. *et al.* Evolution of planetary cores and the Earth–Moon system from Nb/Ta systematics. *Science* **301**, 84–87 (2003).
- Wade, J. & Wood, B. J. The Earth's “missing” niobium may be in the core. *Nature* **409**, 75–78 (2001).
- Corgne, A., Keshav, S., Wood, B., McDonough, W. & Fei, Y. Metal–silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 574–589 (2008).
- Mann, U., Frost, D. J. & Rubie, D. C. Evidence for high-pressure core–mantle differentiation from the metal–silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 7360–7386 (2009).
- Wade, J. & Wood, B. J. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 78–95 (2005).
- Rubie, D. C. *et al.* Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **301**, 31–42 (2011).
- Morbidelli, A., Lunine, J. I., O'Brien, D. P., Raymond, S. N. & Walsh, K. J. Building terrestrial planets. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **40**, 251–275 (2012).
- Sun, S. S. & McDonough, W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **42**, 313–345 (1989).
- Burnham, A. D., Berry, A. J., Wood, B. J. & Cibin, G. The oxidation states of niobium and tantalum in mantle melts. *Chem. Geol.* **330–331**, 228–232 (2012).
- Rudnick, R., Barth, M., Horn, I. & McDonough, W. Rutile-bearing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle. *Science* **287**, 278–281 (2000).
- Nebel, O., van Westrenen, W., Vroon, P. Z., Wille, M. & Raith, M. M. Deep mantle storage of the Earth's missing niobium in late-stage residual melts from a magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4392–4404 (2010).
- Righter, K., Drake, J. M. & Scott, E. in *Meteorites and the Early Solar System II* (eds Lauretta, D. S. & McSween, H. Y. Jr) 803–828 (Univ. Arizona Press, 2006).
- Brett, R. & Sato, M. Intrinsic oxygen fugacity on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 111–120 (1984).
- McDonough, W. F. & Sun, S. S. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253 (1995).
- Bouhifd, M. A., Andraut, D., Bolfan-Casanova, N., Hammouda, T. & Devidal, J. L. Metal–silicate partitioning of Pb and U: Effects of metal composition and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **114**, 13–28 (2013).
- O'Neill, H. & Palme, H. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the Earth. *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 4205–4238 (2008).
- Carlson, R. W. & Boyet, M. Composition of the Earth's interior: The importance of early events. *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 4077–4103 (2008).
- Rubie, D. C., Melosh, H. J., Reid, J. E., Liebske, C. & Righter, K. Mechanisms of metal–silicate equilibration in the terrestrial magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **205**, 239–255 (2003).
- Wadhwa, M. Redox conditions on small bodies, the Moon and Mars. *Rev. Mineral. Geochem.* **68**, 493–510 (2008).
- Righter, K. & Drake, M. J. A magma ocean on Vesta: Core formation and petrogenesis of eucrites and diogenites. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 929–944 (1997).
- Canup, R. M. & Asphaug, E. Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* **412**, 708–712 (2001).
- Wieczorek, M. A. The constitution and structure of the lunar interior. *Rev. Mineral. Geochem.* **60**, 221–364 (2006).
- Cuk, M. & Stewart, S. T. Making the Moon from a fast-spinning Earth: A giant impact followed by resonant despinning. *Science* **338**, 1047–1052 (2012).
- Canup, R. M. Forming the Moon with an Earth-like composition via a giant impact. *Science* **338**, 1052–1055 (2012).
- Reufer, A., Meier, M. M. M., Benz, W. & Wieler, R. A hit-and-run giant impact scenario. *Icarus* **221**, 296–299 (2012).
- Leshner, C. H. Decoupling of chemical and isotopic exchange during magma mixing. *Nature* **344**, 235–237 (1990).
- Corgne, A., Liebske, C., Wood, B. J., Rubie, D. C. & Frost, D. J. Silicate perovskite–melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 485–496 (2005).
- Siebert, J., Corgne, A. & Ryerson, F. J. Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1451–1489 (2011).

Acknowledgements

The authors thank O. Laurent for discussion. This research received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007–2013 Grant Agreement 209035) and from the French PNP program (INSU-CNRS). The multi-anvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans is financially supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (Instrument National de l'INSU). This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution no. 101.

Author contributions

All authors contributed equally to this work. C.C. conducted the experiments and prepared the samples. C.C. and J.-L.D. acquired and reduced the data. Modelling and manuscript preparation were carried out by C.C., T.H., M.B. and M.A.B. All authors discussed the results and implications and commented on the manuscript at all stages.

Additional information

Supplementary information is available in the online version of the paper. Reprints and permissions information is available online at www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to C.C.

Competing financial interests

The authors declare no competing financial interests.

Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation

Cartier C., Hammouda T., Boyet., Bouhifd M.A., Devidal J.L.

ADDITIONAL METHODS

Starting material

Starting material consists of natural equilibrated EC Hvittis (EL6, composition given by Rubin³¹) that was ground and subsequently doped with approximately 200 ppm trace elements Nb and Ta. Doping has been achieved with Nb and Ta as AAS standard solutions to the mixture. Different amounts of metallic Si powder (0 to 50 wt%) have been added to the starting material to vary the charge intrinsic oxygen fugacity.

Experimental procedure

All experiments were performed at 5 GPa. Starting mixtures were loaded in graphite capsules closed by a graphite lid placed on top. They were run in the multianvil press at Laboratoire Magmas et Volcans, following the procedure described in Hammouda³². We used 18/11 and 14/8 assemblies (octahedron edge length in mm / carbide anvil truncation length in mm) with Cr-doped MgO octahedra, lanthanum chromite (LaCrO₃) furnaces and zirconia (ZrO₂) insulating sleeves. Temperature was monitored using W-Re thermocouple with no correction for pressure effect on the e.m.f. (electromotive force). In case thermocouple was lost, temperature was determined using power/temperature relation determined in previous experiments. Capsule length was 2mm resulting in temperature gradient of less than 50° in the investigated range. Runs were conducted by first increasing the pressure to 5 GPa. The charges were then heated to the desired temperature. Run duration at high temperature ranged between 2 and 8 hours. At our conditions this time is sufficient

to reach equilibrium (see Cartier et al.³³, in which the question of equilibrium in similar experiments is extensively discussed). In addition textural and chemical observations confirmed the achievement of the equilibrium in the charges. Charges were quenched by switching off the electrical power resulting in quench rates of several hundreds of degrees per second. Then, the charges were decompressed for 10 hours. Recovered charges were mounted in epoxy and subsequently ground and polished to 1/4 micrometer grit using diamond suspension in pure ethanol.

Experimental Result

After experiments, charges contain different phases in equilibrium: metallic melt, silicate melt, enstatite, coesite and melt sulfide, whose presence and proportions vary with the composition and the temperature of the experiments. Fig.S1 shows a typical charge.

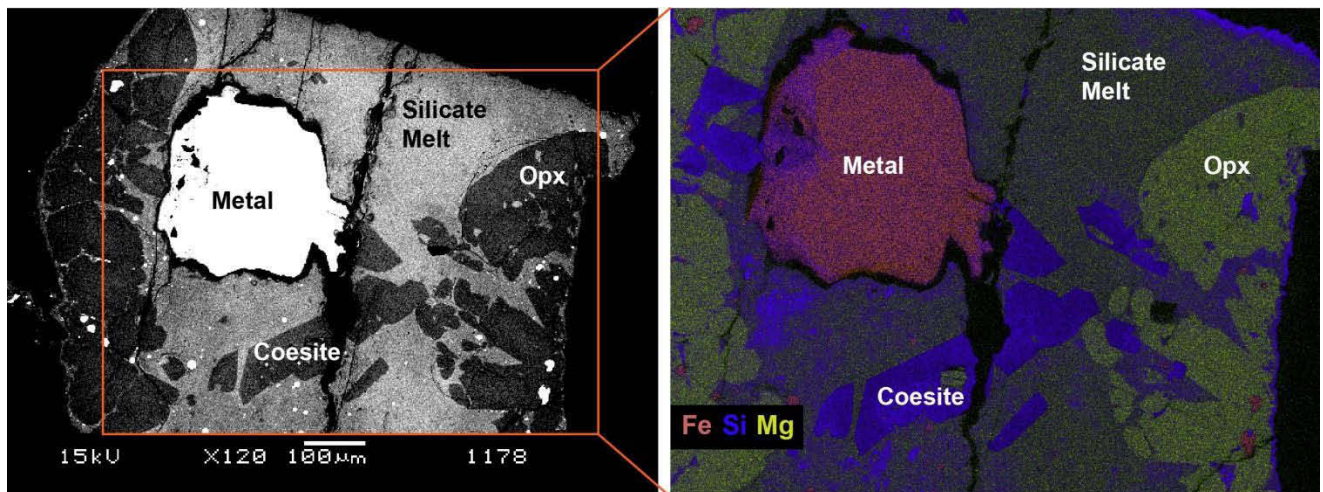


Figure S1: BSE (Back Scattered Electron) image of a typical charge taken with the SEM (Scanning Electron Microscope) (left) and corresponding chemical map realized with the EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) system (right). Opx = orthopyroxene (enstatite).

Charge analysis

**** Major and minor elements***

Quantitative analyses were achieved with an electron microprobe CAMECA SX100, using accelerating voltage of 15 kV, beam current of 15 nA (except for the silicate glass for which we used

4 nA). For the quenched silicate glasses, the beam was defocused to 5 to 20 micrometers. Oxygen concentrations of glasses were measured with the electron microprobe. The standards were natural minerals and synthetic oxides for silicates (Si, Ca: wollastonite; Mg: Forsterite; Al: Al_2O_3 ; Fe: Fayalite; Na: Albite; K: Orthoclase; Ti, Mn: MnTiO_3 ; Cr: Cr_2O_3 ; Ni: NiO), pyrite for Fe and S in sulfides, pure metal (Fe, Mn, Si, Mg, Ni, Cr) for metallic alloys, and andradite ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) for oxygen. In glasses and metal, deficit to 100% total was attributed to dissolution in the melt of carbon from the graphite capsule. The results are displayed in Table S1.

**** Trace elements***

Trace elements concentrations were determined using an Agilent 7500-cs induced coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) coupled with a Resonetics M-50 laser. The laser was operated at 193 nm wavelength with 6 mJ energy, 2 Hz pulse frequency. Laser spot size was 15-50 μm . Ablation duration was usually about 80 s and was done in pure He atmosphere. The analyte was carried to the ICP torch by a gas mixture wherein $\text{N}_2 + \text{Ar}$ were added to He. We used the following gas flows: He, 750 ml/min; N_2 , 4 ml/min; Ar nebulizer gas, 0.88 l/min; Ar cool gas, 15 l/min; Ar auxiliary gas, 1 l/min. Plasma power was 1350W. NIST 610 glass standard (values from ref.³⁵) was used for signal calibration. Analyses were normalized using previously determined (by electron microprobe) SiO_2 concentration for the silicate glasses and Fe concentration for the metal. NIST 612 and BCR glasses were used to check for accuracy. The two reference materials were analyzed at every laser ICP-MS session (two analyses every fifteen spots, among seven sessions). We compared these analyses with the reference concentrations given in Gagnon *et al.*³⁴. Our measurements are in good agreement with these values, the deviation being always less than 20%. Trace-element concentration reduction was done with the GLITTER software³⁵. Detection limits (as determined from counting statistic on the charges) were < 1 ppm for all elements.

Oxygen fugacity determination

Charges intrinsic fO_2 values were determined using the composition of FeSi alloys and the following equilibria:

* For our 3 most oxidized charges we used the usual formula:

$$\log fO_2 (\Delta IW) = 2 \times \log \left(\frac{a_{FeO}^{sil}}{a_{Fe}^{met}} \right) \quad (1)$$

Where

$$a_{FeO} = X_{FeO} \cdot \gamma_{FeO} \quad (2)$$

And

$$a_{Fe} = X_{Fe} \cdot \gamma_{Fe} \quad (3)$$

For our oxygen fugacity estimation we adopted $\gamma_{FeO}=1.7$ as proposed by Holzheid³⁶ and we calculated γ_{Fe} for every metal composition using the the “metal activity calculator” provided by the Oxford petrology group.

* For all the other experiments, as the FeO content of the silicate melt is inferior to 1 mol%, we estimated the oxygen fugacity with the following equilibrium:



Silicon activity into the metallic phase is given by

$$a_{Si} = X_{Si} \cdot \gamma_{Si} \quad (5)$$

where X_{Si} is the Si molar content of the metal and γ_{Si} its activity coefficient. In order to calculate Si activity we used the “metal activity calculator” provided by the Oxford petrology group. In the same way, SiO_2 activity in silicate melt in given by:

$$a_{SiO_2} = X_{SiO_2} \cdot \gamma_{SiO_2} \quad (6)$$

As SiO₂ is a dominant component of the melt, and coesite is present in most charges (see Fig.S1), we used $a_{\text{SiO}_2} \approx 1$.

At equilibrium, we have:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{with } K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Si}} \cdot f_{\text{O}_2}}{a_{\text{SiO}_2}} \quad (7)$$

yielding

$$\Delta G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ + \int \Delta V dP = -RT \times \ln \frac{a_{\text{Si}} \cdot f_{\text{O}_2}}{a_{\text{SiO}_2}} \quad (8)$$

Where ΔG is the free energy, R the gas constant, T the temperature, $\Delta_r H$ the enthalpy of reaction, $\Delta_r S$ the entropy of reaction, ΔV the volume variation and $^\circ$ the standard conditions.

We calculated $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ and ΔV using tables given by Robie and Hemmingway³⁷. Then we calculated intrinsic oxygen fugacity of the system as follows:

$$f_{\text{O}_2} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \times \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}}} \quad (9)$$

We express the oxygen fugacities relative to iron-wustite (IW) buffer such as:

$$\log f_{\text{O}_2}(\text{charge}) = \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) + \Delta \text{IW} \quad (10)$$

where

$$\log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = 6.57 - \frac{27215}{T(\text{K})} + 0.055 \times \frac{P(\text{bar})-1}{T(\text{K})} \quad (11)$$

$f_{\text{O}_2}(\text{IW})$ at low pressure is given by Huebener³⁸. The f_{O_2} of our charges are given in Table 1 and Table S1.

SUPPLEMENTARY DISCUSSION

Refractory lithophile elements

In order to ensure that the evolution of the Nb/Ta ratio with fO_2 is not an artifact coming from our experiments, we used the refractory lithophile pairs Lu/Hf and Sm/Nd as controls. Result is shown in Figure S2: the Lu/Hf and Sm/Nd ratio of the silicate liquid remains constant within our range of conditions, proving these elements are unaffected by redox conditions, and confirming these elements pairs are unfractionated by core segregation. Therefore, we are confident that the observed Nb/Ta variations are due to redox conditions.

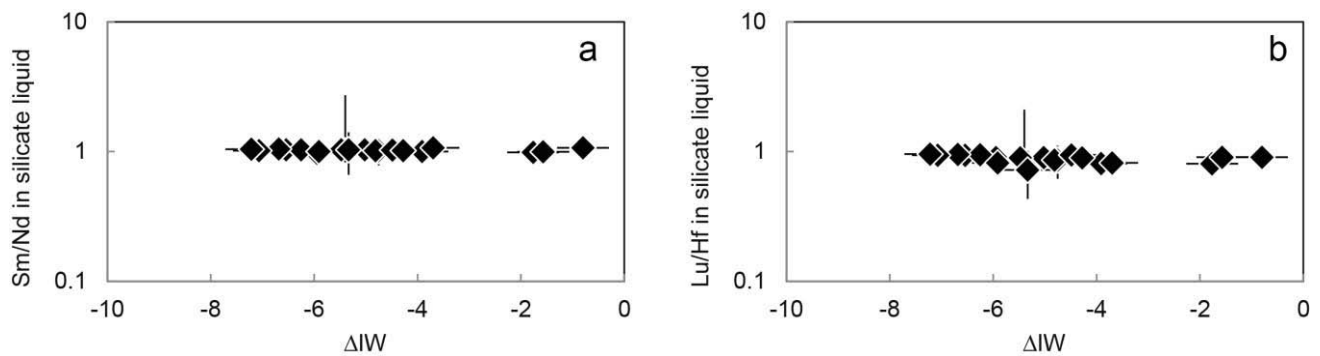


Figure S2: Silicate melt Sm/Nd (a) and Lu/Hf (b) of our experiments as a function of oxygen fugacity.

Nb and Ta partition coefficients parameterization

We parameterized Nb and Ta partition coefficients as a function of fO_2 from data presented in Figure S3. These are our data compiled with literature data coming from graphite-capsule experiments and covering a wide range of temperature and pressure. We fitted the data with a 3rd degree polynomial and obtained the following relationship:

$$\log(D(\text{Ta})) = -4.1822 - 2.1922 \cdot \Delta IW - 0.32635 \cdot \Delta IW^2 - 0.020842 \cdot \Delta IW^3$$

$$\log(D(\text{Nb})) = -3.5154 - 2.4589 \cdot \Delta IW - 0.32961 \cdot \Delta IW^2 - 0.016166 \cdot \Delta IW^3$$

This parameterization is the one we used for modeling.

ΔIW	D(Ta)	D(Nb)
0	0.00007	0.00031
-0.5	0.00068	0.00430
-1	0.00506	0.04266
-1.5	0.028	0.31
-2	0.12	1.6
-2.5	0.38	6.7
-3	1.0	21
-3.5	2.4	56
-4	5.0	121
-4.5	9.4	223
-5	17	363
-5.5	30	534
-6	53	731
-6.5	101	957
-7	209	1233
-7.5	495	1606
-8	1381	2176

Table S2: Result of the parameterization.

It is known that log D (siderophile element) versus log fO_2 diagrams can be interpreted in terms of valence of the element in the silicate liquid (see ref.9). Our oxidized data are consistent with Nb⁵⁺ and Ta⁵⁺ in the silicate melt, and thus are in agreement with XANES studies of these elements¹¹ (see thin lines on Figure S3). However the more reduced data are not consistent anymore with a pentavalent state, and should be more consistent with Nb²⁺ and Ta³⁺, as shown on Figure S3. A XANES study of our charge should be necessary to resolve this question. The use of either the polynomial parameterization or the “valence slope” parameterization does not have incidence on the conclusions of the present study.

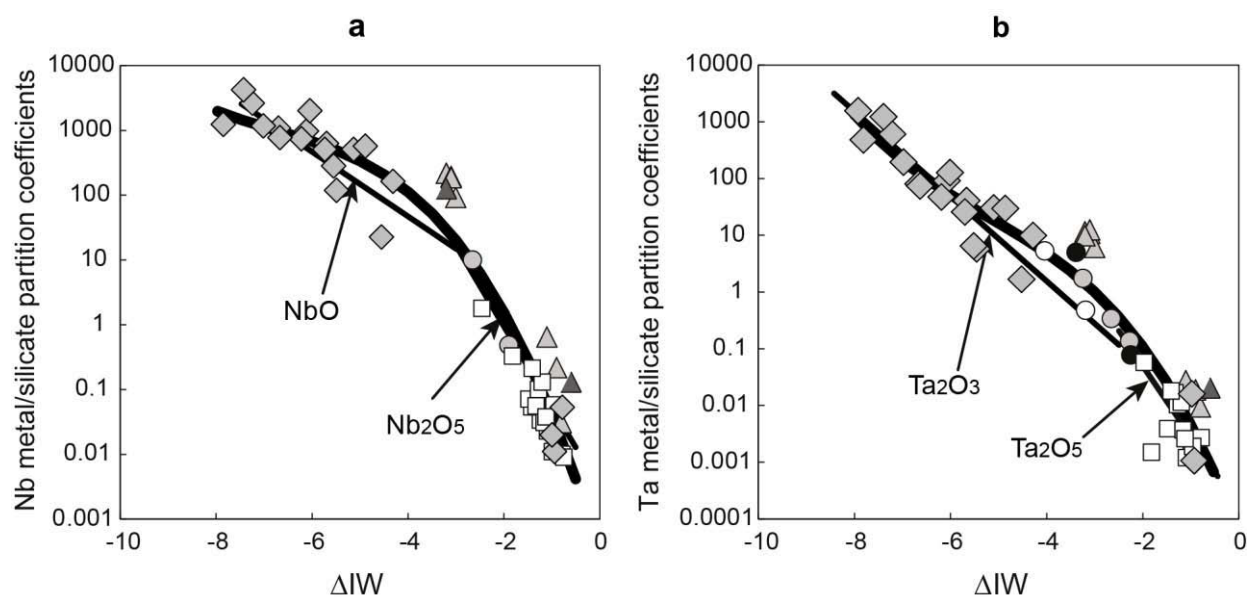
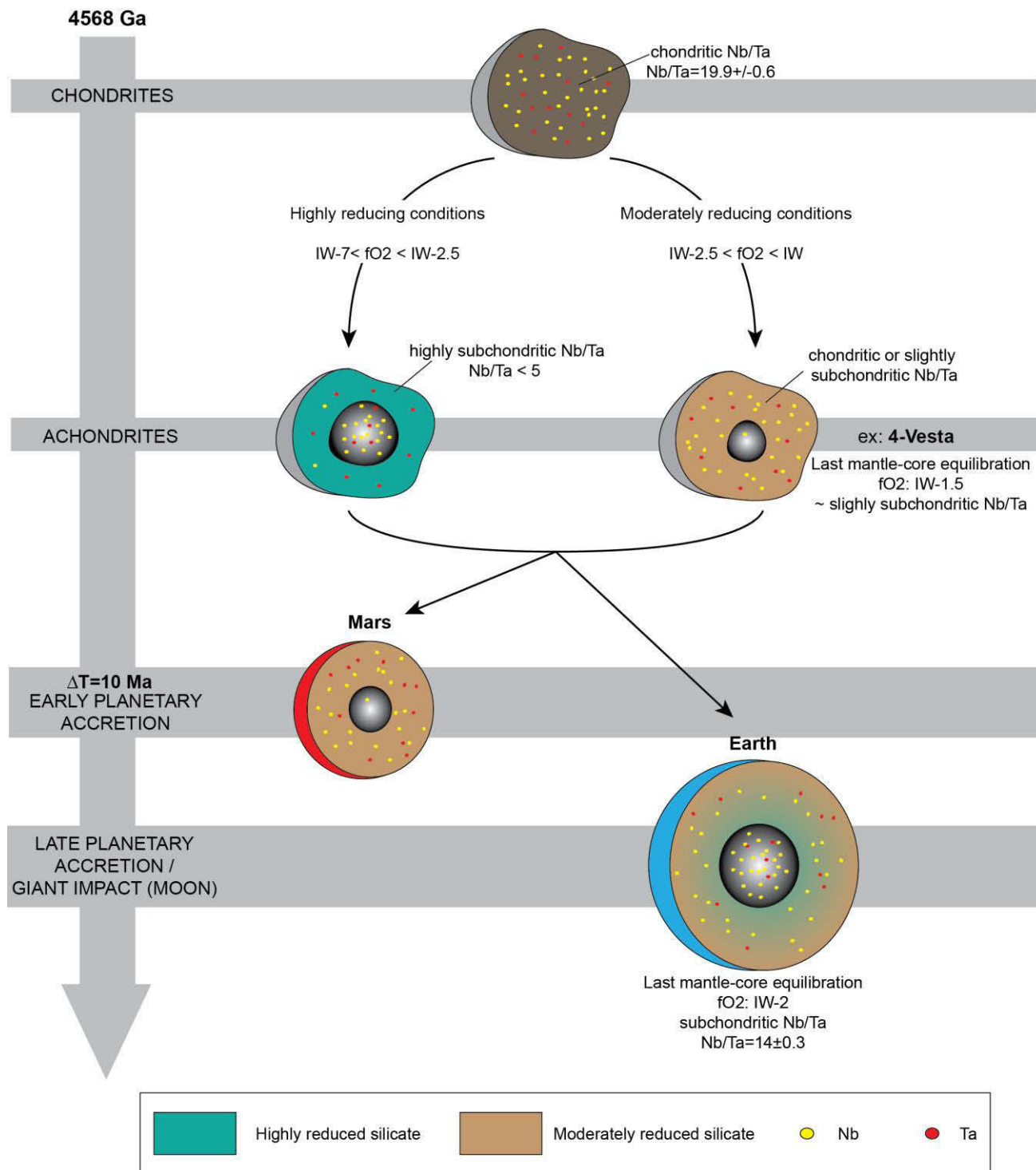


Figure S3: Parameterization curves (thick) a) $D(\text{Nb})=f(\Delta\text{IW})$ b) $D(\text{Ta})=f(\Delta\text{IW})$. We also plotted on the figure valence slopes consistent with the data. The oxidized data are consistent with Nb₂O₅ and Ta₂O₅ in the silicate melt, whereas the more reduced data should be consistent with NbO and Ta₂O₃ (thin lines), although XANES study is necessary to answer this question.

SCHEMATIC SUMMARY



REFERENCES

31. Rubin, A. E. Impact Melt-Rocks clasts in the Hvittis enstatite Chondrite Breccia: Implications for a genetic relationship between EL chondrites and Aubrites. *J. Geophys. Res.* **88**, 293–300 (1983).
32. Hammouda, T. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 357–368 (2003).
33. Cartier, C., Hammouda, T., Doucelance, R., Boyet, M., Devidal, J.L. & Moine, B. Experimental study of trace element partitioning between and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacities and 5 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **130**, 167–187 (2014).
34. Gagnon, J. E., Fryer, B. J., Samson, I. M. & William-Jones, A. E. Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **23**, 1529–1537 (2008).
35. Van Achteberg, E., Ryan, C. G., Jackson, S. & Griffin, W. L. Data reduction software for LA-ICP-MS. *Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences, Principles and Applications Short Course Series* **29**, 239–243 (2001).
36. Holzheid, A., Palme, H. & Chakraborty, S. The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.* **139**, 21–38 (1997).
37. Robie, R. A. and Hemmingway, B. S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and 1 Bar Pressure and at Higher Temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin* **2131** (1995).
38. Huebner, J. S. Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. *G.C. Ulmer, Ed. Research techniques for high pressure and high temperature*, 123–177 (1971).

4. EVIDENCE FOR Nb^{2+} AND Ta^{3+} IN SILICATE MELTS UNDER
HIGHLY REDUCING CONDITIONS: A XANES STUDY. *ARTICLE*
SOUMIS À AMERICAN MINERALOGIST.

Evidence for Nb²⁺ and Ta³⁺ in silicate melts under highly reducing conditions: a XANES study

Camille CARTIER ^{abc}, Tahar HAMMOUDA ^{abc}, Maud BOYET ^{abc}, Olivier MATHON ^d, Denis TESTEMALE ^{ef}, Bertrand MOINE ^g.

^a Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 CLERMONT-FERRAND, FRANCE

^b CNRS, UMR 6524, LMV, F-63038 CLERMONT-FERRAND, FRANCE

^c IRD, R 163, LMV, F-63038 CLERMONT-FERRAND, France

^d ESRF European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

^e Inst Neel, Dept MCMF, F-38042 Grenoble, France

^f ESRF, FAME Beamline, F-38043 Grenoble, France

^g Laboratoire Magmas et Volcans, UMR CNRS 6524, Université Jean Monnet, 23 rue du Dr P. Michelon, F42023 SAINT-ETIENNE, CEDEX 02, FRANCE

ABSTRACT

Niobium K-edge and tantalum L_{III}-edge XANES spectra were acquired for silicate glasses quenched from chondritic melts equilibrated at 5 GPa and under reducing conditions (IW-1, IW-4.5, IW-7.9). Standard material have also been analyzed, and the data used for the calibration of E₀ (threshold energy) versus valence curves for Nb and Ta. Our data under moderately reducing conditions are consistent with niobium and tantalum being mainly pentavalent in silicate melts as suggested by previous studies, although we found that at IW-1, a small fraction of Nb and Ta is already reduced, probably to Nb⁴⁺ and Ta⁴⁺, which leads to a mean formal valence that is a slightly lower than five. In more reducing conditions, our data show that Nb becomes divalent and Ta becomes trivalent in the silicate melt.

1. INTRODUCTION

Niobium and Tantalum have been classified as High Field Strength Elements (HFSE), because their ionic charge – ionic radius ratio is high. This electronic feature mostly defines Nb and Ta behavior in magmatic systems: as their sizes differ significantly from that of the available lattices in most of the common minerals, both elements tend to partition into the melt phase during melting. Moreover Nb and Ta are described as “geochemical twins”: they are known to occur only in pentavalent state and octahedrally coordinated (VI-fold) in geological systems, and share the same ionic radius (0.64 Å, Shannon, 1976). For those reasons, Nb and Ta should behave similarly during the major differentiation process affecting young terrestrial planets: core extraction. However, magmatic terrestrial rocks display a wide range of Nb/Ta. However, the Nb/Ta ratio of the bulk silicate Earth (BSE) is significantly lower than the chondritic value, unlike as expected (Münker et al., 2003; Rudnick et al., 2000). This observation is described as the “Niobium paradox”. Recently, Cartier et al. (2014,a) demonstrated that this geochemical contradiction could be explained by the fact that Nb and Ta can be reduced at very low oxygen fugacity (fO_2). Therefore, their behavior (partitioning) in metal-silicate systems is mainly controlled by oxygen fugacity (fO_2).

There are several ways to estimate cation oxidation states in magmatic systems. Metal-silicate melt partition coefficients as a function of fO_2 diagrams can be used to infer cation formal valence in the silicate melt. Cartier et al. (2014,a) obtained a large Nb and Ta metal-silicate partitioning dataset from which they inferred Nb and Ta valences over a wide range of fO_2 conditions. Their data are consistent with Nb being pentavalent (Nb^{5+}) in moderately reducing conditions ($fO_2 > IW-3$, i.e. above 3 log units below Iron – Wustite buffer) and divalent (Nb^{2+}) in reducing conditions ($fO_2 < IW-4$), whereas Ta is pentavalent (Ta^{5+}) in moderately reducing conditions ($fO_2 > IW-2$) and trivalent (Ta^{3+}) in reducing conditions ($fO_2 < IW-4$). Furthermore, it is known that the behavior of ions in crystal-melt systems is governed

by how effortlessly they substitute for other ions in crystal lattices, and that this substitution is mainly controlled by the ionic radius and the ionic charge of the element (Brice, 1975; Wood and Blundy, 1997). In this context, Cartier et al. (2014,b) obtained an experimental orthopyroxene-melt partition coefficients dataset and fit it with a two-site lattice strain model and a Monte-Carlo-type approach to infer redox information on multivalent elements. In their study they also concluded that, in highly reducing conditions, Nb and Ta appear to be reduced.

X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy is a key tool to study element's oxidation states. Recently, Burnham et al. (2012) investigated Nb and Ta valences in silicate glasses quenched from melts equilibrated at various oxygen fugacities and low pressures (atmospheric to 1.5 GPa). They concluded between IW-4.3 and IW+6.7, Nb and Ta occur exclusively as Nb⁵⁺ and Ta⁵⁺. At present, we have indirect information about Nb and Ta under more reducing conditions. The aim of the present study is to confirm unusual valence states at conditions relevant to early planetary body evolution, i.e. highly reducing conditions. For this purpose, we equilibrated metal-silicate systems at 5 GPa and under various redox conditions (IW-1, IW-4.5 and IW-7.9), then we directly probed Nb and Ta environments in silicate quenched melts using XANES techniques. This study confirms the presence of Nb²⁺ and Ta³⁺ in highly reduced silicate melts.

2. EXPERIMENTAL

Experiments have been performed in multi-anvil apparatus at 5 GPa and variable intrinsic oxygen fugacities at Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand). Experiments intrinsic fO_2 have been imposed by adding different amounts of metal Si to the starting powders modifying the metal/oxide ratio of the sample. The fO_2 s of the experimental charges have been

determined following the thermodynamical formalism based on the Si-coesite equilibrium and fully described in Cartier et al. (2014,b).

Three different starting materials have been used to obtain the three samples of the study. Samples #1198 and #1207 have already been studied in Cartier et al. (2014,a). #1198 consists of a tholeiitic basalt doped with 200 ppm Nb and Ta and mixed with Fe metal and S and #1207 consists of EL6 meteorite material doped with 200 ppm Nb and Ta and mixed with 2 wt.% Si metal. Sample #1243 has been synthesized for the present study and consists of EL6 meteorite material doped with 3200 ppm Nb and Ta and mixed with 42 wt.% Si metal (Table 1). All starting materials were doped with Nb and Ta as AAS standard solutions to the mixture. All details on the experimental conditions are given in Table 1.

Table 1: Experimental conditions

Experiment	Pressure (GPa)	Temperature (K)	Starting material	Nb ₂ O ₅ doped (ppm)	Ta ₂ O ₅ doped (ppm)	Metal added (wt.%)	fO ₂ ΔIW
1198	5	2073	Tholeiitic basalt	200	200	Fe + S	-1
1207	5	2073	EH6 chondrite	200	200	2 % Si	-4.5
1243	5	1973	EH6 chondrite	3200	3200	42 % Si	-7.9

After experiments, recovered charges were mounted in epoxy, ground and polished. The samples contain different phases in equilibrium: metallic quenched melt, silicate quenched melt, enstatite, coesite and sulfide melt in variable proportions, and which composition have been analyzed using electron microprobe and laser ablation ICP-MS at the LMV (Clermont-Ferrand). This study focuses on silicate melt which chemical analyses are given in Table 2. In reducing conditions, Nb and Ta are siderophile and enter preferentially the metal phase (Cartier et al., 2014a). As a consequence the Nb and Ta concentration of quenched silicate melt of 1207 and 1243 are quite low (Nb: 8.4 and 2.5 ppm respectively; Ta: 201.5 and 21.9 ppm respectively, see Table 2).

Table 2: Electron microprobe and ICP-MS analysis of the three experimental quenched melts.

Experiment	1198		1207		1243	
<i>Electron probe (wt. %)</i>	<i>Na=4</i>	<i>1σ</i>	<i>Na=4</i>	<i>1σ</i>	<i>Na=3</i>	<i>1σ</i>
Si	19.22	0.15	30.55	0.25	28.22	0.15
Ti	0.40	0.04	0.09	0.05	0.01	0.01
Al	8.10	0.08	3.41	0.38	2.01	0.02
Cr	0.05	0.05	0.04	0.03	0.01	0.02
Fe	10.02	0.23	0.36	0.10	0.15	0.01
Mn	0.10	0.02	0.20	0.07	0.04	0.03
Mg	8.78	0.16	9.44	0.56	15.12	0.20
Ca	7.53	0.15	3.51	0.15	2.32	0.09
Na	1.44	0.03	1.89	0.20	1.11	0.05
K	0.04	0.03	0.53	0.10	0.18	0.01
Ni	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02
S	0.13	0.05	0.95	0.06	7.77	0.12
O	43.06	0.09	44.71	1.33	41.43	0.15
Total	98.86	0.65	95.71	0.90	1.55	
C*	1.14		4.29		98.45	0.27
<i>ICP-MS (ppm)</i>	<i>Na=5</i>	<i>1σ</i>	<i>Na=5</i>	<i>1σ</i>	<i>Na=4</i>	<i>1σ</i>
Nb	312.9	11.0	8.4	4.9	2.5	0.3
Ta	282.7	12.6	201.5	11.5	21.9	0.7

* C content is calculated by difference between 100 % and the total.

3. X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY

3.1. Setup

Nb K edge and Ta L_{III} edges XANES were acquired at the XAS beamline BM23 of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Measurements were performed using a Si(111) double crystal monochromator coupled to a newly installed micro-XAS station. The micro-XAS station is based on a set of Pt coated mirrors in a Kirkpatrick-Baez (KB) geometry and a sample area specially designed for XAS measurements. The incident angle of the two mirrors could be varied from 2 to 8 mrad allowing XAS operation up to 40 keV with a maximum numerical aperture. The optical arrangement of the KB mirrors allows obtaining a round focal spot of 4 by 4 μm^2 . The stability of the beam during a XAS energy scan is below 1 $\mu\text{m}/\text{keV}$ in both transverse directions. The micro-XAS sample area part is based on a double mechanical

stage mounted in series. The first stage is designed to align the sample environment part on the X-ray beam after the double reflection on the KB mirrors. The second stage, based on a commercial hexapod, allows scanning the sample into the X-ray beam. The micro-XAS station is equipped with mini ionization chambers developed in-house and a Vortex solid state fluorescence detector. The setup is completed with a visible microscope with variable magnification.

3.2. Energy calibration

Given the long thermal stabilization of the monochromator over the course of the experimental run, and the necessary precision needed on E_0 values to derive redox data, a robust procedure was established in order to model the monochromator drift. Figure 1 displays the threshold energies E_0 of Nb-foils measured during the whole week of beam time, and plotted as a function of time, where one recalibration is visible after ~ 35 h. We parameterized the energy shift as a polynomial function of time (the two dotted line) to correct every spectra acquired during the week from the drift. The shift correction has been processed on each individual spectrum, one by one, and prior to data merging in the case of the experimental samples.

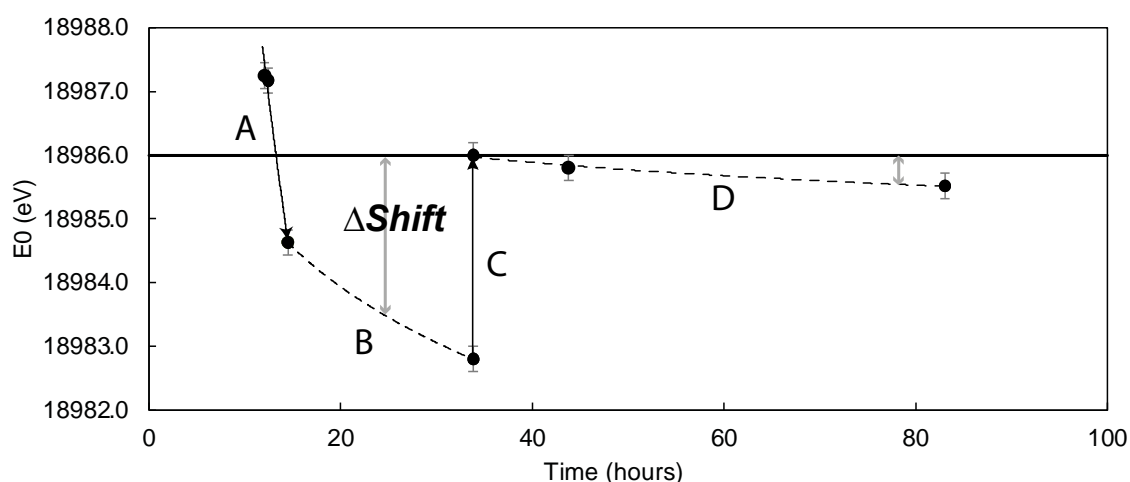


Figure 1: Nb-foils measurements during the week of analysis. Black dots correspond to Nb-foil measurements, which E0 has been defined as the absorption spectra first derivative peaks. Nb-foil E0 is 18986 eV. The A period corresponds to monochromator stabilization, and C time corresponds to recalibration. All sample analyses have been done between these Nb-foils measurements and we consequently applied to every point an energy shift correction corresponding to the ΔShift on the figure. In detail, Nb spectra for sample 1198 have been acquired during the B period, and all other spectra, including experimental and reference samples, have been acquired during the D period.

3.3. Data acquisition and processing

For Nb, standard material was prepared in the form of pellets consisting of mixture of BN with NbO, NbO₂ and Nb₂O₅, for Nb²⁺, Nb⁴⁺ and Nb⁵⁺ references, respectively. We also used Nb foils, as a reference for Nb⁰. In the same way, pellets made of mixture of Ta₂O₅ and BN were used as Ta⁵⁺ reference, Ta foil was used as Ta⁰ reference. We also used GaTa₄Se₈ for Ta⁴⁺. However the latter was only used for the quantitative valence versus E0 (threshold energies) calibration (see later), and not for comparing the sample and reference's XANES spectra since the Ta speciation in GaTa₄Se₈ is too different from the oxide structure. The niobium oxides powders were purchased from Alfa Aesar and ground to 1-10 μm . Oxide-BN pellets and metallic foils' XANES data were acquired in transmission mode, and GaTa₄Se₈ was measured in fluorescence mode. All sample data (1198, 1207 and 1243) were collected in fluorescence mode, using a vortex solid state detector.

The experimental samples contain metal blobs immersed in the silicate melt. In order to avoid XANES signal contamination by metal fluorescence, we first acquired XRF maps of all the samples to select homogeneous and metal-free areas, as shown in Figure 2.

In order to obtain consistent data despite the very low Nb and Ta concentrations of experimental samples (see Table 2), many spectra have been accumulated for each experimental sample. They were subsequently stacked, thus strongly reducing the noise. Moreover, for each

experimental sample, XANES data has been acquired on different points in order to check for potential contamination (from metal blobs) and heterogeneities in the melt. Table 3 summarizes the number of spectra that have been merged to produce the data presented in the result section. For both reference and sample XANES spectra, the different XANES analysis steps (inspection of individual spectra, merging, correction of E0 and normalization) were performed with the ATHENA software from the Horae package (reference Ravel and Newville, 2005), based on the Ifeffit library (Newville, 2001).

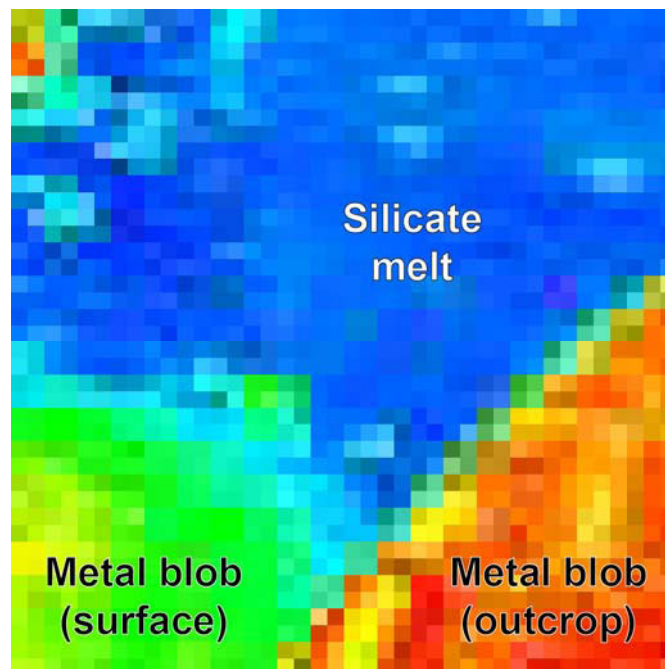


Figure 2: *Combined Nb and Fe map of sample 1243. Pixel size is 5*5 μm . The red part corresponds to the area with the highest Nb and Fe concentrations, i.e. an outcropping metal blob. The rounded green part is less concentrated in those elements and corresponds to a metal blob hidden beneath the surface. The blue area is Fe and Nb poor and corresponds to the quenched silicate melt. The structures (metal blebs, homogeneous melt area...) have been identified comparing the maps with SEM pictures of the samples.*

Table 3: Number of merged spectra. Acquisition time of each spectra is into brackets and in minutes.

Exp. Sample	# of stacked Nb spectra	# of stacked Ta spectra
1198	22(28)	30(29)
1207	-	11(29)
1243	26(24)	20(29)

4. RESULTS

As the region near the X-ray-absorption edge is scanned in energy, the ejected photoelectron sequentially probes the empty electronic levels of the material (Wong et al., 1984). XANES is strongly sensitive to the chemistry of the absorbing atom and various XANES spectral features can be interpreted in terms of local geometry of the absorbing atom. Pre-edge features are caused by electronic transitions to empty bound states and give information on the oxidation state of the atom and local bonding characteristics (coordination). The edge of the spectra (E0), which corresponds to the ionization threshold of the core electron to continuum states, is highly dependent on the oxidation state of the atom. Finally the post-edge features of the XANES spectra are dominated by multiple-scattering resonance of the photoelectrons ejected at low energy. These features are correlated to the atomic positions of the neighboring atoms. The present study is focused on the determination of Nb and Ta formal valence in various conditions. Thus we combine two methods: 1) we compare our samples spectra to reference spectra to find similarities (shape and position); 2) we establish an oxidation state versus E0 relationship with the data from reference samples and then use it to determine the valence of our experimental samples. The second method is based on the fact that a shift of the edge position corresponds to a change in oxidation state of the absorbing atom. Most of the times, these chemicals shifts vary linearly with the valence of the atom, a phenomenon known as Kunzl's law (Kunzl, 1932). The positive shift in the threshold energy with valence increase can be understood conceptually to be due to an increase in the attractive potential of the nucleus on

the 1s core electron and a reduction in the repulsive core Coulomb interaction with all the other electrons in the compound (Wong et al., 1984).

4.1. Niobium

Nb K-edge XANES spectra and corresponding first derivatives are shown on Figure 3. The four reference samples (standards) look similar to those obtained in previous studies (Burnham et al., 2012; Froideval et al., 2008). Niobium threshold energy E_0 is shifted from 18986 eV (Nb^0) to 19006.0 eV (Nb^{5+}) as Nb formal valence increases. As already noticed by Froideval et al. (2008), the white line intensity of the reference samples is also affected by Nb oxidation state, as well as the shape of the spectra. In Nb_2O_5 , NbO_2 and NbO , Nb is octahedrally (and more or less distorted) coordinated, mainly due to the big size of the element (Jehng and Wachs, 1990; Nico et al., 2011).

From all the spectra (samples and references) presented on Figure 3, we defined the threshold energy E_0 as the first significant peak of the derivative (selecting the zero-crossing of the 2nd derivative curve with Athena). The results are given in Table 4 and are plotted on Figure 4. The reference samples were used to calibrate the dotted line, whereas experimental samples have been plotted onto it to find the corresponding valences. In order to evaluate the uncertainty associated to valence determination, we adopted the following approach. First we determined the error on E_0 determination. Taking into account the beamline resolution, the approximation of taking E_0 as the first derivative peak on noisy spectra, the variability between the spectra that results in a deviation on the merge spectrum, and the error associated to the normalization procedure, we estimate the global uncertainty on E_0 to be approximately ± 0.5 eV. Due to the large energy shift between Nb and Nb^{5+} (20 eV), the corresponding error on Nb valence is then ~ 0.1 .

Table 4: Nb threshold energies of references and experimental samples, and corresponding valences.

Sample	E_0	Valence
Nbfoil	18986	0
NbO	18994.7	2
NbO ₂	19002.8	4
Nb ₂ O ₅	19006.0	5
1243	18994.1	1.9 ± 0.1
1198	19004.09	4.4 ± 0.1

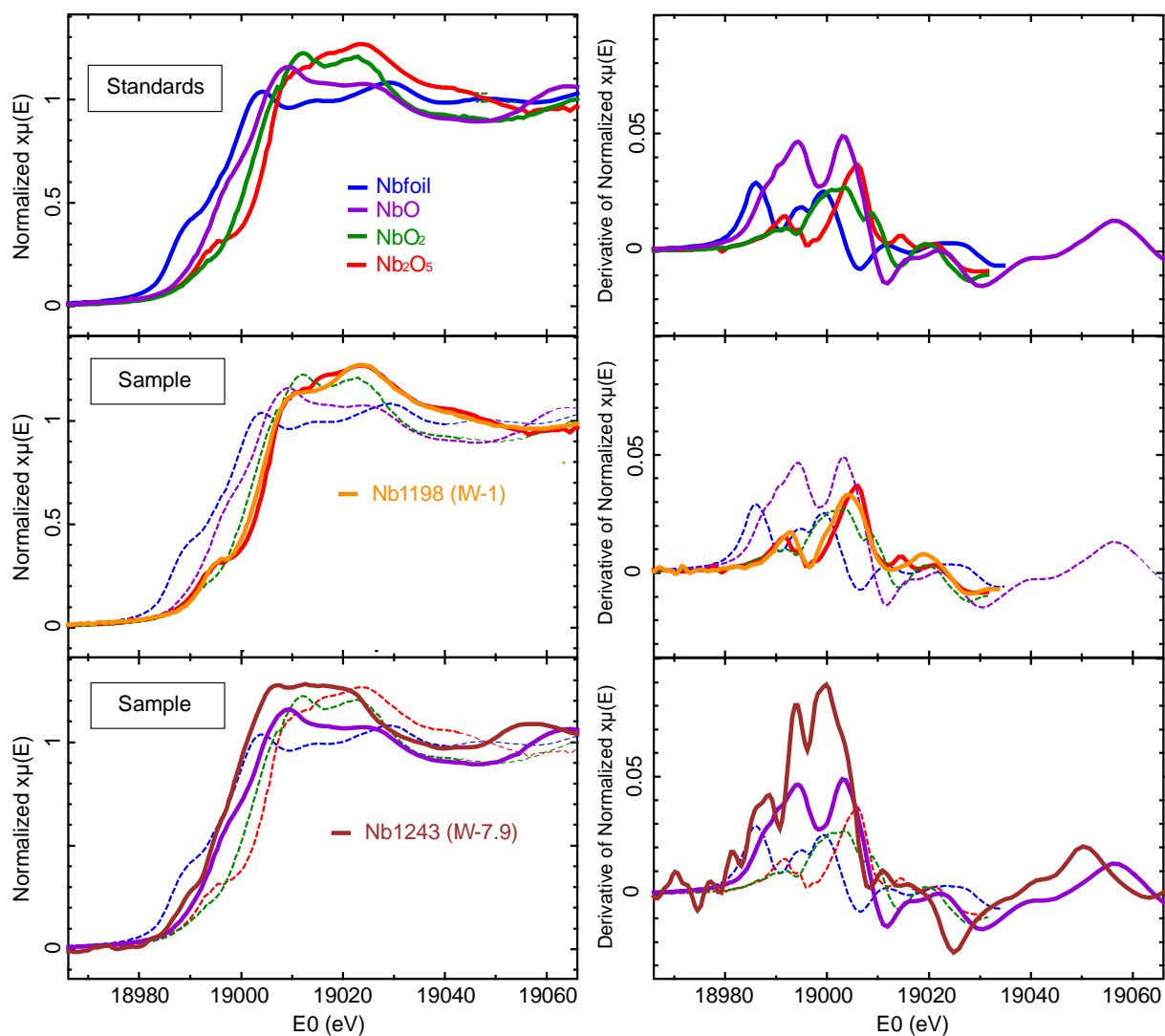


Figure 3: Niobium spectra for standards and samples (left) and their derivative (right). Increase in Nb oxidation state causes an increase in E_0 . Sample 1198 (IW-1) is similar to Nb₂O₅ and sample 1243 is similar to NbO.

Sample 1198, which intrinsic oxygen fugacity is IW-1, is very similar to Nb₂O₅ on Fig.5, especially on pre-peak and edge features. When plotted on the valence calibration curve, Nb mean valence of 1198 has been found to be 4.4 ± 0.1 at IW-1. We conclude here that in this sample, Nb is mainly 5+ and is octahedrally coordinated. This result is consistent with previous studies that argue for Nb to remain pentavalent in silicate systems and between IW+7 and IW-4.3.

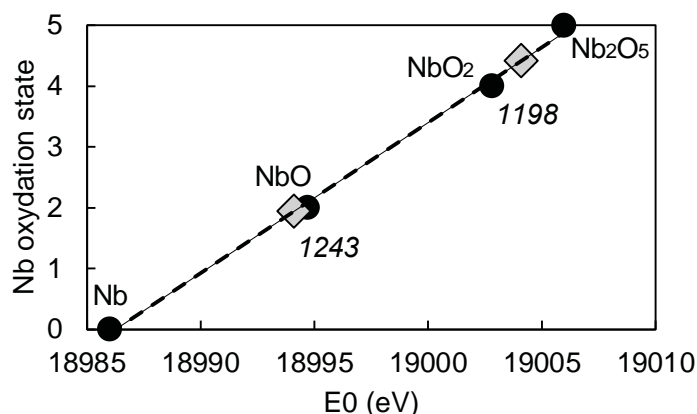


Figure 4: Niobium oxidation state versus E0 calibration. The straight line is defined by a linear regression on the four standards (black filled circles). Then, the edge energies (E0) of the samples (grey filled diamonds) have been plotted to estimate their mean valence. Sample 1198 Nb mean valence is 4.4 ± 0.1 and Sample 1243 mean valence is 1.9 ± 0.1 .

Sample 1243, which intrinsic oxygen fugacity is IW-7.9, looks similar to NbO. The oscillations (the 3 first little peaks) in the pre-edge part of the derivative are mainly related to the noise on 1243 Nb spectra and have not to be taken into account (the Nb concentration is indeed very low at ~2ppm, Table 1). However the shoulder on the pre-edge position is not exactly the same between 1243 and NbO. In the same way the depression in the XANES region is very similar between the two spectra but seems to be shifted on the low energies for 1243. This should indicate that in 1243, Nb is mainly 2+, and its coordination is octahedral, but the surrounding atoms are not only oxygen (O²⁻) but also sulfur (S²⁻) (see melt composition in Table

2). The calibration curve give a mean valence of 1.9 ± 0.1 , in agreement with these qualitative observations. We conclude here that in this sample, Nb is mainly divalent.

4.2. Tantalum

Ta LIII-edge XANES spectra and corresponding first derivatives are shown on Figure 5. The two reference samples are plotted on Figure 5 with the three experimental samples for comparison. From Ta^0 to Ta^{5+} , Ta E_0 shifts from 9881 to 9882.8 eV. This shift is relatively small, and as consequence, the error associated to the determination of the valence is significantly high (1.3) compared to that of Nb, even though we estimate the error on E_0 determination to be the same than Nb (± 0.5 eV).

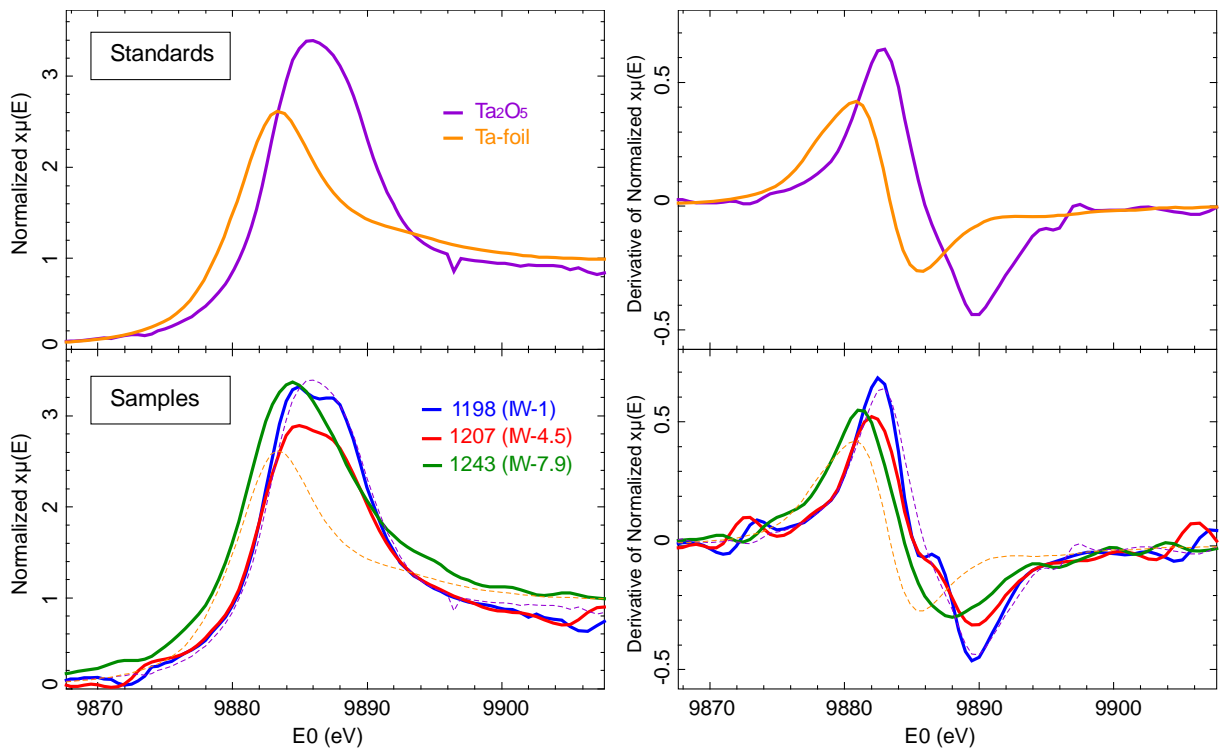


Figure 5: Tantalum spectra for standards and samples (left) and their derivative (right). Increase in Ta oxidation state causes an increase in E_0 . Sample 1198 is similar to Ta_2O_5 . Samples 1207 and 1243 are increasingly shifted on the left but the lack of standards prevent us to define the Ta prevailing configurations.

Qualitatively, spectra of 1198 and 1207 are quite similar to that of Ta₂O₅, but seem to be slightly shifted toward the low energies. Likewise, the white line is split into two components peaks for both samples, unlike Ta₂O₅. This feature has already been observed by Burnham et al. (2012) and Farges et al. (2006), and should be linked to chemical environment of Ta. The white line in 1243 spectrum is located between those of Ta-foil and sample 1207. This indicates Ta formal valence in 1243 is between 0 and 5.

For the valence versus E₀ calibration line, the same procedure as for Nb is employed here. Ta threshold energies have been defined as the first significant peaks of the derivatives for experimental samples and references. Results are given in Table 5 and displayed on Figure 6. The E₀ values of the standards define a linear calibration line with a good correlation. When plotted on this line, samples display the following mean valences for Ta: +4.6 ± 1.3 at IW-1, +3.1 ± 1.3 at IW-4.5, and +0.7 ± 1.3 at IW-7.9. Then we conclude here Ta is mainly pentavalent in 1198, mainly trivalent in 1207, and mainly monovalent in 1243.

Table 5: Nb threshold energies of references and experimental samples, and corresponding valences.

Sample	E ₀	Valence
Tafoil	9881	0
GaTa ₄ Se ₈	9882.1	3.5
Ta ₂ O ₅	9882.8	5
1243	9881.2	0.7 ± 1.3
1207	9882.1	3.1 ± 1.3
1198	9882.6	4.6 ± 1.3

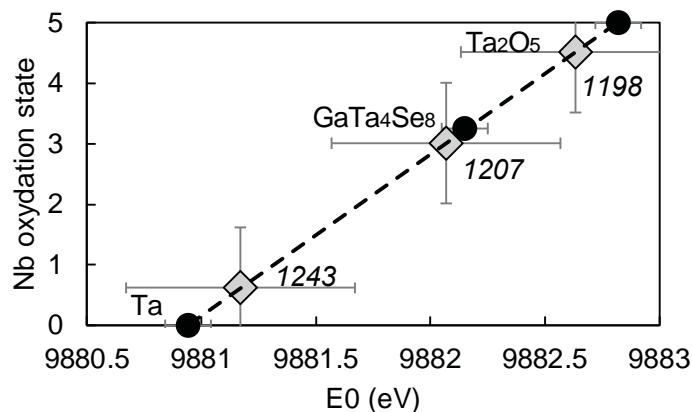


Figure 6: Tantalum oxidation state versus E_0 calibration. The straight line is defined by a regression on the three standards (black filled circles). Then, the edge energies (E_0) of the samples (grey filled diamonds) have been plotted to estimate their mean valence. Sample 1198 Ta mean valence is 4.6 ± 1.3 , Sample 1207 Ta mean valence is 3.1 ± 1.3 , and Sample 1243 Ta mean valence is 0.7 ± 1.3 . The rather large error is due to the very small energy shifts induced by the valence changes in Ta.

5. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

The present study is compatible with Burnham et al., (2012): down to IW-4.4, niobium and tantalum are mainly pentavalent in silicate melts. However our data show that at IW-1, a small fraction of Nb and Ta is already reduced, probably to Nb^{4+} and Ta^{4+} , which leads to a mean formal valence that is a slightly lower than five. In more reducing conditions, our data indicate that Nb becomes divalent and Ta becomes trivalent. As low as IW-7.9, our data indicate Ta is reduced down to $0.7+$. The results on Ta have to be considered with caution because of the large error on mean valence determination. Nevertheless, as shown in Figure 7, our results are in good agreement with Cartier et al. (2014a), which estimated Nb and Ta valence as a function of oxygen fugacity using an experimental and thermodynamical approach.

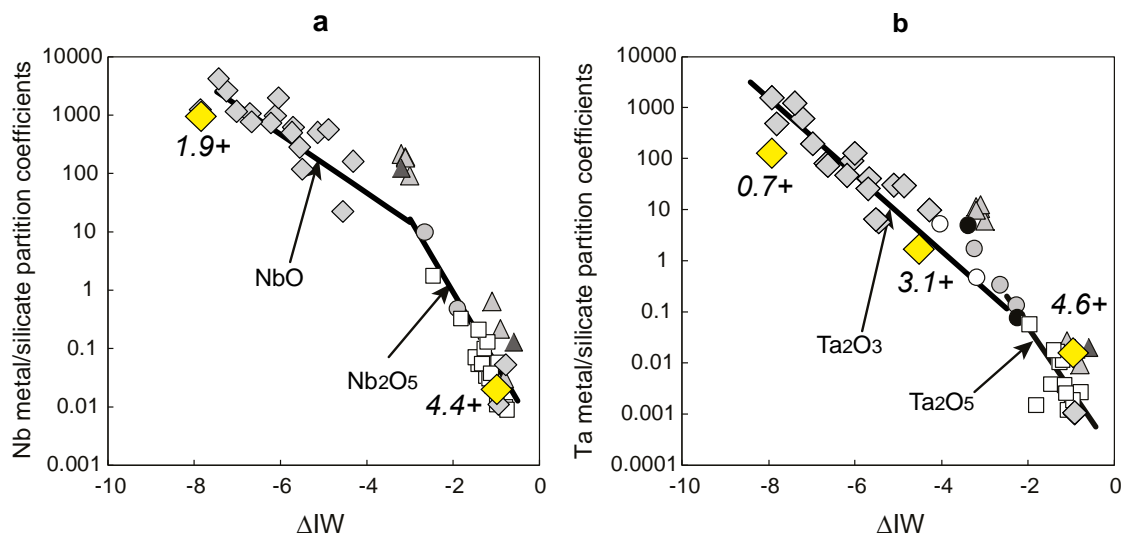


Figure 7: Nb and Ta metal/silicate molar partition coefficients plotted as a function of fO_2 (from Cartier et al., 2014a, supplementary data). Samples that have been studied in the present paper are yellow diamonds. The valences found using XANES are in agreement with the valence slopes defined by the data.

Very recent studies report on anomalous Nb behavior in extraterrestrial material. Barrat et al. (2014) measured Nb negative anomalies in EL and EH5 enstatite chondrite silicate parts. Moreover, Varela et al. (2014) discovered correlated V and Nb depletions in enstatite chondrite chondrule cores. These concentrations could be linked to the equilibration and/or removal of a metallic or sulphide phase occurring during the history of these objects. Here, we have calibrated the valence of Nb and Ta in silicate melts as a function of fO_2 . Although Nb and Ta concentrations in natural melts are very low, and consequently acquiring XANES spectra would be challenging, it would be very interesting to probe Nb and Ta in chondritic materials to better constraint these issues.

ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully acknowledge Anthony Burnham and Laurent Cario (Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes) for providing us with reference material. We also thank the ESRF FAME team for the training course. We thank ESRF for providing beamtime through peer reviewed proposal ES122. This research received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013 Grant Agreement 209035) and from the French PNP program (INSU-CNRS). The multianvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans is financially supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (Instrument National de l'INSU). This is Laboratory of Excellence *ClerVolc* contribution No

REFERENCES

- Barrat J.A., Zanda B., Jambon A., & Bollinger C. (2014) The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **128**, 71–94.
- Brice J.C. (1975) Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals. *J. Cryst. Growth* **28**, 249–253.
- Burnham A.D., Berry A.J., Wood B.J. & Cibin G. (2012) The oxidation states of niobium and tantalum in mantle melts. *Chem. Geol.* 330-331, 228–232.
- Cartier C., Hammouda T., Boyet M., Bouhifd M.A. & Devidal J.-L. (2014). Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation. *Nature Geoscience* **7**, 573–576.
- Cartier C., Hammouda, T., Doucelance R., Boyet M., Devidal J.L. & Moine B. (2014). Experimental study of trace element partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacities and 5GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **130**, 167–187.
- Farges F., Linnen R.L. & Brown G.E. (2006) REDOX AND SPECIATION OF TIN IN HYDROUS SILICATE GLASSES: A COMPARISON WITH Nb, Ta, Mo AND W. *Can. Mineral.* **44**, 795–810.
- Froideval A., Degueldre C., Segre C.U., Pouchon M. & Grolimund D. (2008) Niobium speciation at the metal/oxide interface of corroded niobium-doped Zircalloys: A X-ray absorption near-edge structure study. *Corros. Sci.* **50**, 1313–1320.

- Jehng J.M., & Wachs I. E. (1990). The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. *Catalysis Today* **8**, 37–55.
- Kunzl V. (1932) *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.* **4**, 213.
- Münker C., Pfänder J.A., Weyer S., Büchl A., Kleine T. & Mezger K. (2003) Evolution of planetary cores and the Earth-Moon system from Nb/Ta systematics. *Science* **301**, 84–7.
- Newville M. (2001) *IFEFFIT*: interactive XAFS analysis and *FEFF* fitting. *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 322–324.
- Nico C., Soares M.R.N., Rodrigues J., Matos M., Monteiro R., Graça M.P.F ... Monteiro, T. (2011). Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications. *J. Phys. Chem. C* **115**, 4879–4886.
- Ravel B. & Newville M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–41.
- Rudnick R., Barth M., Horn I. & McDonough W. (2000) Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. *Science* **287**, 278–81.
- Shannon R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A.* **32**, 751–767.
- Varela M.E., Sylverster P., Brandstätter F. and Engler A. (2014) Non-porphyrinic chondrules in enstatite chondrites. In *77th Annual Meteoritical Society Meeting*.
- Wong J., Lytle F.W., Messmer R.P., Maylotte D.H. (1984) K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Phys. Rev. B* **30**, 5596–5610.
- Wood B.J., Blundy J.D., (1997) A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contrib. Mineral Petrol.* **129**, 166–181.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Notre étude prouve que les HFSE, mais en particulier Nb et Ta, ont un comportement contrôlé par la fugacité d'oxygène ce qui en fait des outils de choix pour remonter aux conditions de fO_2 lors de la ségrégation des noyaux planétaires. Münker et al. (2013) confirment nos résultats expérimentaux en mesurant des appauvrissements extrêmes en Nb (jusqu'à Nb/Ta = 1) dans des achondrites réduites, et des rapports Nb/Ta au contraire chondritiques dans des achondrites oxydées.

Au moment de l'écriture du manuscrit présenté dans le paragraphe 2 (Cartier et al., 2014a), nous discutons l'hypothèse d'une Lune formée de manteau terrestre, ce modèle expliquant la similarité isotopique de la Terre et la Lune. Dans ce contexte, nous proposons que la Lune ait hérité la signature chimique du manteau supérieur terrestre au moment de l'impact, dont le Nb/Ta aurait été élevé à cause de la cristallisation de pérovskite (Mg-pérovskite + un peu de Ca-pérovskite) (Figure 5-3).

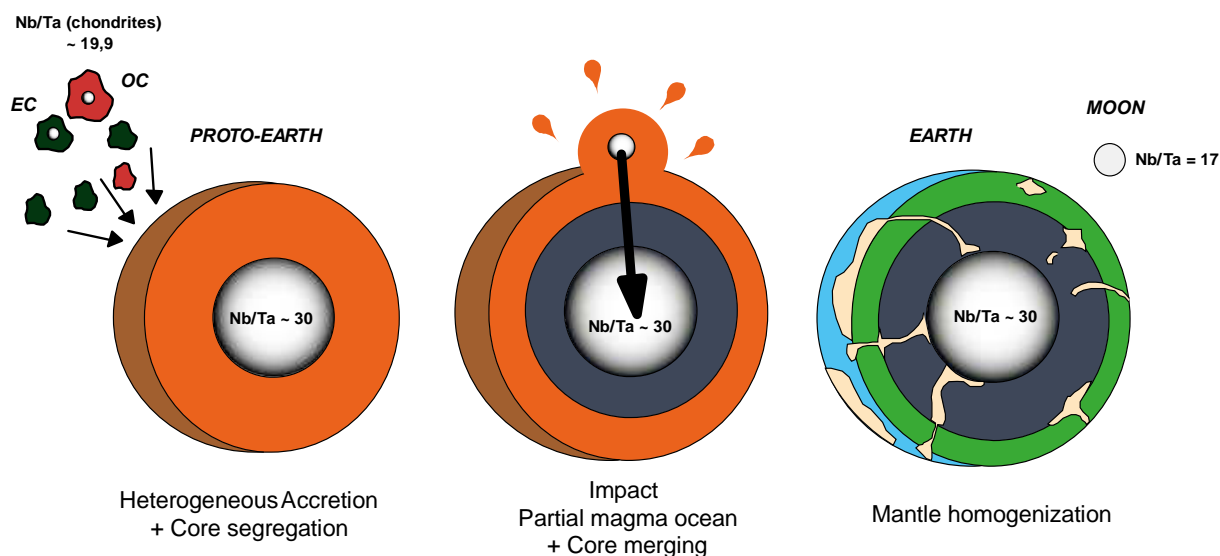


Figure 5-3 : Schéma expliquant la différence de Nb/Ta entre la Terre silicatée et la Lune. Au moment de l'impact, l'océan magmatique terrestre est en bonne partie cristallisé (Mg et Ca pérovskite), et le magma résiduel formant la couche supérieure à un Nb/Ta=17, qui est échantillonné par la Lune. Le manteau s'homogénéise ensuite au cours du temps.

Très récemment cependant, Herwartz et al., (2014) ont mesuré de très fines différences isotopiques entre la Terre et la Lune, et proposent que Theia ait une composition similaire aux chondrites à enstatites. Cette découverte supporte donc le fait que le Nb/Ta de la Lune (Nb/Ta

= 17) soit simplement le résultat d'un mélange entre la Terre silicatée ($Nb/Ta = 14$) et du matériel chondritique ($Nb/Ta = 19.9$).

La composition de la Terre a été reconstituée à partir de nombreuses hypothèses, notamment sur le comportement des éléments (sidérophile, lithophile...). Notre étude montre que dans le cas du Nb et du Ta, l'influence de l'extraction du noyau a été ignorée. La composition pyrolitique est largement utilisée comme référence, et le concept d'anomalie géochimique est dépendant des concentrations de chaque élément. À l'issue de notre étude, nous trouvons que les concentrations en Nb et Ta de la Terre silicatée ont été surestimées d'environ 60 et 40 % respectivement. Appliquer de telles corrections à la composition pyrolitique aurait des conséquences significatives. À titre d'exemple, la Figure 5-4 compare les spectres des grands réservoirs terrestres normalisés à la pyrolite de McDonough & Sun (1995), et normalisés à la même pyrolite « corrigée » pour Nb et Ta. Les anomalies négatives en ces éléments dans la croûte continentale et les laves d'arc disparaissent dans la 2^{ème} version, tandis que des anomalies positives apparaissent dans les réservoirs mantelliques. Cependant, comme nous le mentionnons dans Cartier et al. (2014), d'autres éléments tels que l'uranium pourraient aussi faire l'objet de surestimations. Il est donc primordial d'étudier le comportement de tous les éléments traces en conditions d'accrétion et de différenciation précoce afin de réajuster les concentrations de la Terre silicatée.

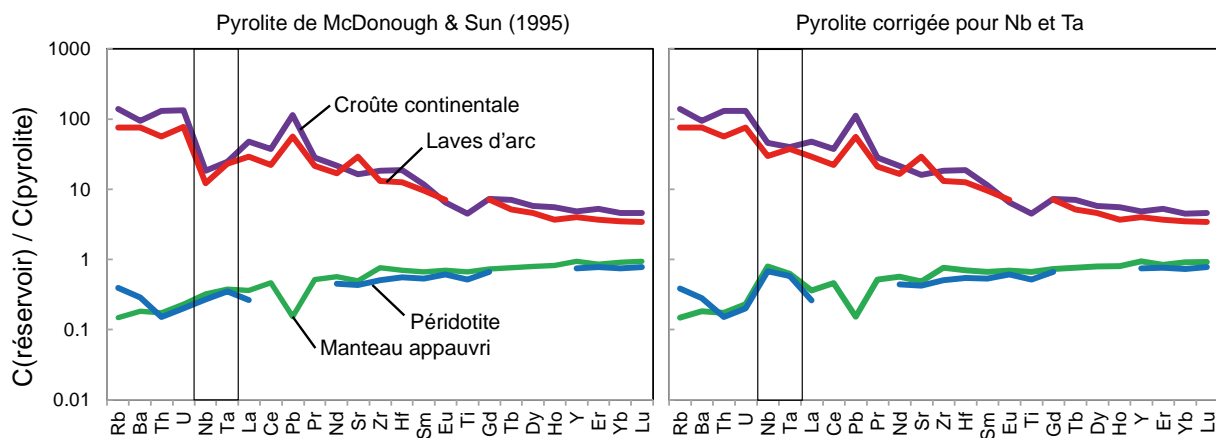


Figure 5-4 : Spectres de grands réservoirs terrestres normalisés à la pyrolite de McDonough & Sun (1995), et normalisés à la même pyrolite « corrigée » pour Nb et Ta. Données provenant de Rudnick & Gao (2003, croûte continentale), Eggins et al., (1998, péridotite), Mukasa et al. (2007, laves d'arc) et Salters & Stracke (2004, manteau appauvri).

CHAPITRE 6 : PARTAGE ENTRE LES PHASES DE HAUTE PRESSION (26 GPA) EN CONDITIONS REDUCTRICES

1. INTRODUCTION

En faisant l'hypothèse d'une composition pyrolytique pour les éléments majeurs, le manteau inférieur est composé à 80 % de bridgmanite (pérovskite magnésienne) $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_3$ (McCammon, 1997), tandis que le manteau supérieur profond (entre 400 et 700 km de profondeur) contient environ 50 % de grenat (Figure 6-1, Wood et al., 2013) que la pression fait tendre vers son pôle majorite $\text{Mg}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Si,Al})_2(\text{SiO}_4)_3$. Les systématiques couplées Sm-Nd et Lu-Hf ont dévoilé un découplage des fractionnements Sm/Nd et Lu/Hf, très précocement dans l'histoire de la Terre (Rizo et al., 2011), probablement simultanément à la fin de l'accrétion. Ceci implique que la bridgmanite magnésienne et le grenat aient cristallisé dans un océan magmatique riche en métal et en conditions relativement réduites ($\leq \text{IW-2}$, $f\text{O}_2$ du dernier équilibre noyau – manteau, O'Neill, 1991, Rohrbach et al., 2007). La cristallisation de ces minéraux a donc joué un rôle primordial dans la répartition des éléments dans les enveloppes silicatées de la Terre (Walter & Tronnes ; 2004, Zhang & Herzberg, 1994). Déterminer les coefficients de partage des éléments traces entre ces phases dans un contexte d'océan magmatique (c'est-à-dire à l'équilibre avec du liquide silicaté éventuellement de composition chondritique et du métal liquide) est nécessaire pour modéliser la différenciation précoce silicatée de la Terre. Pourtant, ces données de partage en conditions réductrices n'existent pas encore. Une des raisons est qu'il est techniquement difficile d'obtenir des échantillons contenant à la fois du liquide silicaté, du liquide métallique, et des cristaux de haute pression, le tout devant être équilibré et la texture devant permettre l'analyse des traces.

Il a été proposé que la cristallisation de bridgmanite lors du refroidissement de l'océan magmatique terrestre soit à l'origine de l'auto-oxydation progressive du manteau au cours de l'évolution précoce de notre planète (Frost et al., 2004 ; Wood et al., 2006), à travers la dismutation du Fe^{2+} en Fe^{3+} et Fe^0 , lors de son intégration dans la structure cristalline. Ce mécanisme serait provoqué par la substitution couplée du Fe^{3+} et de l'Al dans le minéral (Lauterbach et al., 2000 ; Andrault et al., 2007) et l'augmentation de contenu d'Al dans la bridgmanite serait donc corrélée à l'intégration de Fe^{3+} dans sa structure (Frost & Langenhorst,

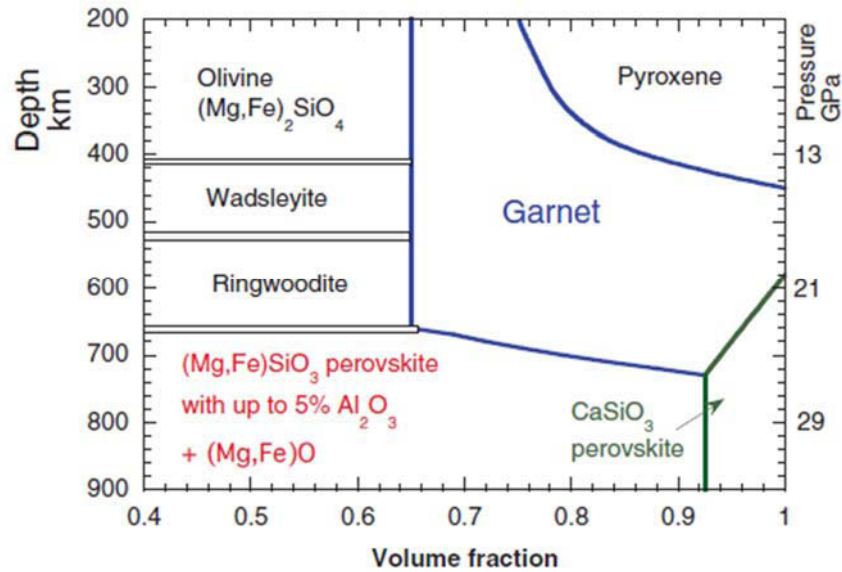


Figure 6-1 : Proportion des minéraux dans une péridotite fertile (pyrolite) en fonction de la profondeur du manteau. La proportion de grenat augmente de 200 à 450 km à cause de la dissolution progressive du pyroxène dans le minéral. Le grenat se rapproche simultanément du pôle majorite. Pérovskite = bridgmanite. Figure extraite de Wood et al. (2013).

2002). Le fer métallique produit par la réaction percole progressivement vers le noyau et le silicate restant est alors de plus en plus riche en Fe^{3+} . Frost et al. (2004) démontrent expérimentalement (la gamme de $f\text{O}_2$ de leurs expériences est environ IW – IW+6) que la Mg-bridgmanite est riche en Fe^{3+} , indépendamment de la $f\text{O}_2$ et de la présence de Fe métal, et a un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ supérieur à 0.6, ce qui est 10 fois plus élevé que le manteau supérieur. Zhang et al. (2014) confirment expérimentalement que de très fortes pressions (~ 100 GPa) favorisent la dismutation et l'extraction de fer métallique à partir d'une bridgmanite initialement riche en FeO (10 %). Leurs résultats prouvent que le fer est instable dans la structure de la bridgmanite à haute pression. L'état d'oxydation de la Terre a drastiquement évolué au cours de son histoire précoce (passage de conditions très réduites, inférieurs à IW-4, à la Terre oxydée actuelle, plus oxydée que IW). Si cette oxydation progressive s'est faite via la dismutation de fer lors de la cristallisation de la bridgmanite, le silicate de l'océan magmatique devait être assez riche en FeO pour rendre ce mécanisme efficace.

Le grenat majoritique est lui aussi relié à la problématique du bilan d'oxygène de la Terre. Il a en effet été démontré que la majorite tend à absorber l'oxygène dans sa structure en conditions de haute-pression et haute température, via l'incorporation de Fe^{3+} (Rohrbach et al., 2007). Lors de sa remontée due aux phénomènes convectifs, le minéral se déstabilise et relâche

son oxygène, oxydant ainsi les couches externes de notre planète. Ainsi la cristallisation de majorite pourrait avoir créé un réservoir primitif d'oxygène. La relation entre bridgmanite magnésienne, grenat majoritique et fugacité d'oxygène est encore très mal comprise et l'intégration du fer dans ces phases en conditions inférieures à IW-2 n'a jamais été étudiée.

L'objectif de cette étude est (i) de comprendre l'impact de conditions très réductrices sur la composition de la majorite et de la bridgmanite et (ii) d'établir une banque de coefficients de partage des REE et des HFSE bridgmanite-liquide silicaté et majorite-silicaté dans le but de modéliser la cristallisation de l'océan magmatique en conditions réductrices. Les expériences préliminaires réalisées ici permettent d'établir un protocole expérimental pour l'approfondissement de l'étude. L'impossibilité d'analyser la majorité des expériences par le moyen d'ablation laser nous empêche, dans le cadre de cette thèse, d'obtenir les coefficients de partages recherchés. Nous présentons donc dans ce chapitre des résultats préliminaires, et évoquons plusieurs pistes expérimentales et de réflexion à approfondir lors d'un travail ultérieur.

2. METHODES

Les expériences consistent à réaliser la fusion partielle de poudre de chondrite à enstatite dopée à laquelle sont ajoutées différentes quantités de silicium métallique afin d'abaisser la fugacité d'oxygène intrinsèque de l'échantillon. Le champ de stabilité de la bridgmanite magnésienne commençant aux alentours de 25 GPa pour une composition chondritique (Berthet, 2009), nous avons soumis nos échantillons à une pression de 26 GPa, ce qui correspond à la limite maximale pouvant être atteinte avec un assemblage 10/4 et des enclumes en carbure de tungstène (WC) dans la presse multi-enclumes du Laboratoire Magmas et Volcans. Afin de limiter la déformation de l'assemblage et d'optimiser la poussée sur l'échantillon, des pistons en alumine (matériau réfractaire très rigide) ont été intégrés de part et d'autre de la capsule (voir Chapitre 2). Une calibration de la pression appliquée à l'échantillon avec cet assemblage et ces enclumes a été réalisée dans le cadre de cette étude selon le protocole décrit par Bean et al. (1986). Deux expériences ont été conduites dans lesquelles du ZnS et du GaP ont été soumis à une compression croissante, le matériau en question séparant deux électrodes. A une pression de 15.6 GPa et 22 GPa respectivement, le ZnS et le GaP subissent une transition de phase qui les rend conducteurs (Piermarini & Block, 1975 ; Block, 1978). Le courant passe alors entre les deux électrodes et on peut déterminer la pression sur l'échantillon à la pression d'huile en vigueur au moment de la transition. La température des expériences a

elle aussi été calibrée comme fonction de la puissance appliquée en réalisant deux expériences avec le même assemblage et un thermocouple. Les températures de toutes les expériences exploitées ici ont été déterminées grâce à cette calibration ; on peut estimer que l'erreur sur la détermination de la température est par conséquent assez grande, probablement de l'ordre de plus ou moins 100 degrés.

Le diagramme de phases des chondrites à enstatite n'est pas connu ; une première ébauche a cependant été proposée dans Berthet (2009) et nous nous sommes dans un premier temps appuyés sur ces seuls résultats pour choisir des conditions pression – température nous permettant de viser entre le solidus et le liquidus. Nous avons ainsi obtenu des échantillons parfois trop fondus (par exemple l'échantillon 176, entièrement fondu), ou pas assez (par exemple l'échantillon 180, qui est équilibré mais pas fondu), ce qui nous a permis de resserrer la gamme de température autour de 2350 K. Il a aussi fallu prendre en considération que l'ajout de Si métallique au mélange dans le but de faire varier la fO_2 intrinsèque modifie les rapports de phases et a tendance à faire baisser le point de fusion. Afin de faciliter l'équilibre et aider à la croissance cristalline nous avons dans un premier temps chauffé pendant quelques minutes les échantillons un peu au-delà de la température voulue avant de les faire refroidir et les laisser s'équilibrer pendant environ une demi-heure à la température visée.

Comme pour la quasi-totalité des expériences de cette thèse nous avons choisi d'utiliser des capsules en graphite. A 26 GPa et aux températures appliquées (autours de 2350 K) la capsule se transforme partiellement en diamant ce qui complique énormément le polissage de l'échantillon. Des disques de polissages adaptés aux matériaux ultra-durs ont été utilisés avec des suspensions diamantées en solution à base d'alcool afin de ne pas attaquer les éventuels sulfures et les différents niveaux de polissages ont été réalisés lentement et progressivement. Malgré le respect de ce protocole de polissage, les parties tendres s'abrasent préférentiellement et il est quasi-impossible de garder une section plane, et il est fréquent que des morceaux de diamants s'arrachent, emportant un morceau de l'échantillon avec eux. Le polissage réalisé n'est pas favorable aux méthodes d'analyses employées dans cette thèse : microsonde électronique et surtout ICP-MS à ablation laser. L'irrégularité de la surface empêche d'identifier la position de tir avec le laser, ce qui, couplé au fait que les phases sont extrêmement petites, rend l'analyse avec cette méthode très compliquée.

3. RESULTATS

3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur les onze expériences réalisées, huit ont pu arriver jusqu'à la phase d'analyse (les autres ont échoué en cours de chauffe – compression, voire Chapitre 2). Parmi ces huit, trois échantillons sont entièrement fondus (#143, #176 et #198) et sont composé d'une phase silicatée et d'une phase métallique. Un échantillon est au solidus (#180) et contient un assemblage de cristaux de bridgmanite, de majorite et de stishovite, plus une sorte de liquide sulfuré (Figure

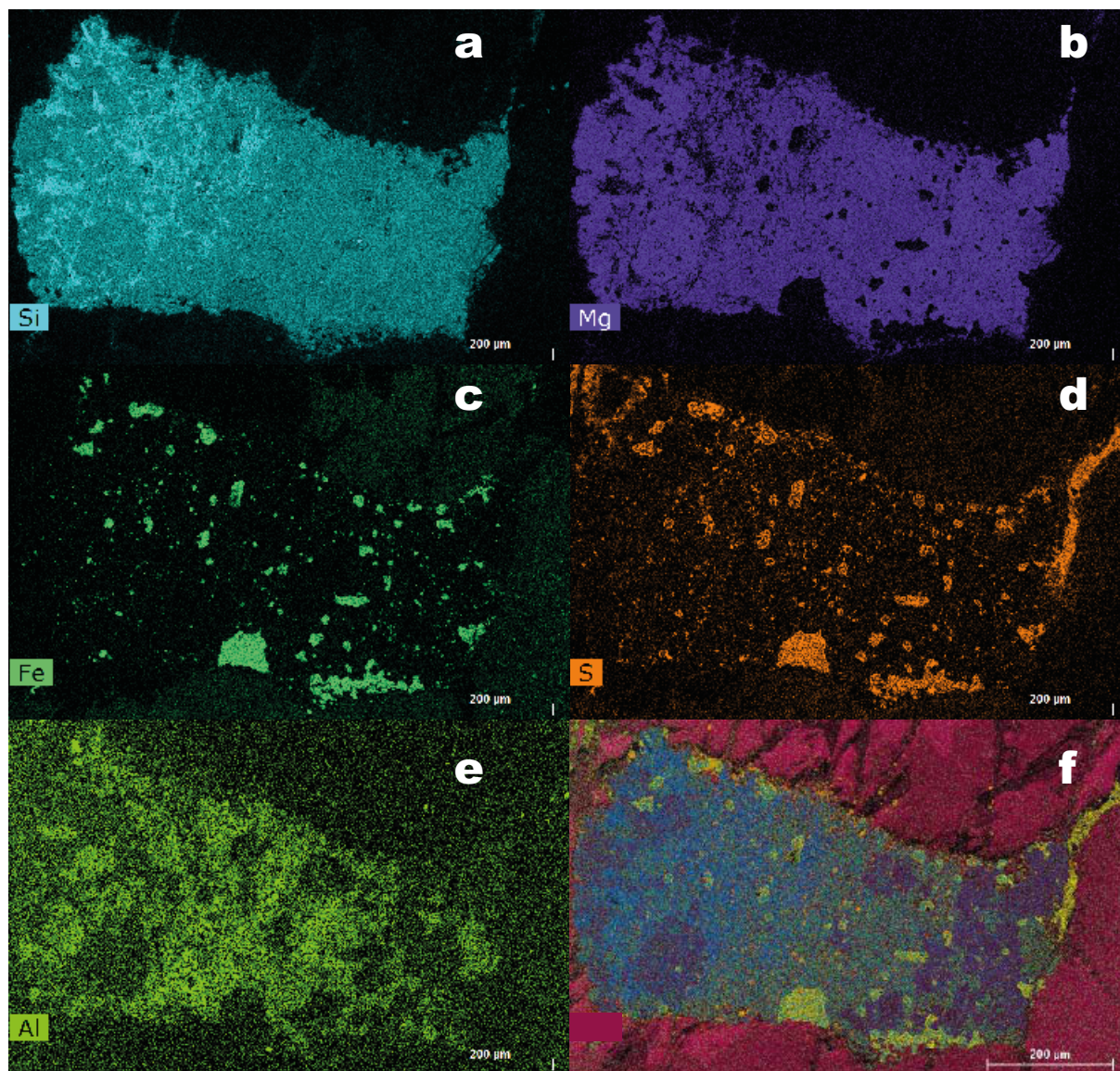


Figure 6-2 : Cartographies élémentaires de l'échantillon #180 réalisées au microscope électronique à balayage. a) La distribution du silicium met en valeur de microscopiques baguettes de stishovite dans la partie gauche de l'échantillon. Les distributions du magnésium (b) et du fer (c) sont complémentaires et exclusives : elles permettent d'identifier le silicate et le métal. d) Le soufre est principalement contrôlé dans la phase métallique, mais semble être particulièrement enrichi en bordure des plages de métal. Une zone riche en soufre apparaît en haut à droite de l'échantillon, et n'est pas corrélé avec le fer. Il s'agit peut-être d'un liquide sulfuré issu des premiers degrés de fusion. e) La répartition de l'aluminium permet de distinguer la majorite (riche en Al) de la bridgmanite. f) La superposition de plusieurs cartes élémentaires met en valeur les différentes phases : bridgmanite en violet, stishovite en bleu, majorite en vert foncé, métal en jaune vert, phase sulfurée en jaune.

6-2). La cartographie chimique réalisée au MEB révèle une répartition particulière du soufre qui, principalement concentré dans le métal, semble cependant former des bordures particulièrement riches (probablement du sulfure, trop petit pour être analysé) autour des billes de métal (Figure 6-2). De plus un liquide sulfuré (malheureusement impossible à analyser à cause de la surface très abîmée de l'échantillon, notamment au contact avec la capsule) est présent en bordure de l'échantillon et pourrait être le fruit des premiers degrés de fusion. L'existence simultanée d'une phase métallique riche en soufre et d'une phase sulfurée est incompatible avec la disparition de la zone d'immiscibilité entre ces deux phases à haute pression (Morard & Katsura, 2010).

Les échantillons #177, #178, #195, #197 et #205 sont constitués de liquide silicaté, de liquide métallique, de bridgmanite, de majorite et de stishovite en proportions variables. Les trois minéraux silicatés sont mélangés et ne forment pas de plages bien définies (Figure 6-3) ce qui complique particulièrement l'analyse par le moyen d'ablation laser.

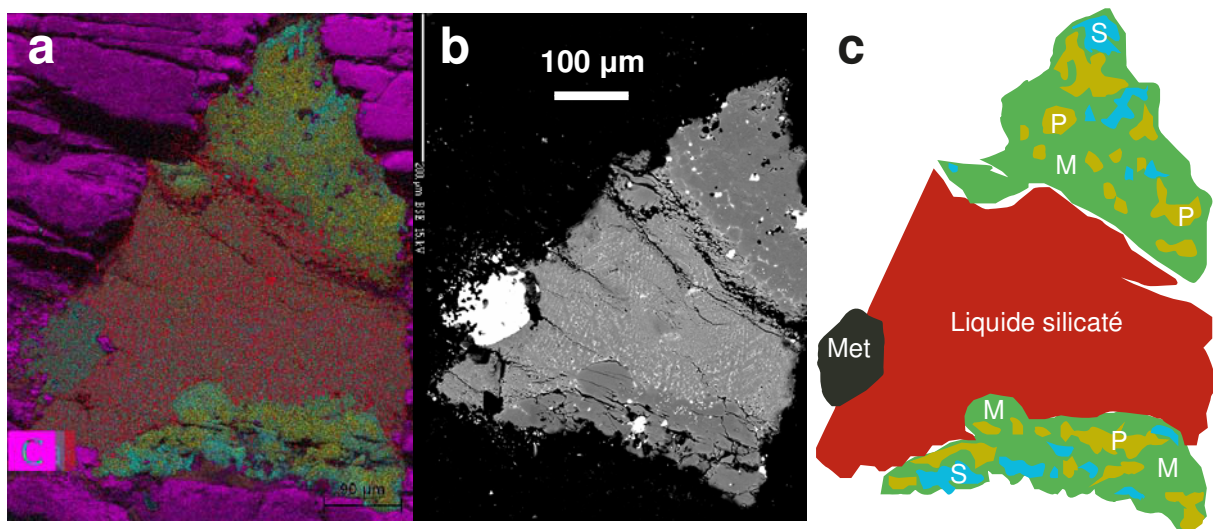


Figure 6-3 : Echantillon #195. a) Cartographie élémentaire réalisée au MEB. b) Image MEB. c) Schéma de la texture de l'échantillon. Met = métal ; P = bridgmanite ; S = stishovite ; M = majorite.

La majorite forme des cristaux globuleux, la stishovite de microscopiques baguettes et la bridgmanite possède un fort relief et semble craquelée (Figure 6-4). La bridgmanite est très instable à pression et température ambiante, et est particulièrement sensible à la chaleur. Ainsi un faisceau d'électrons de seulement quelques nA suffit à faire un trou à l'intérieur du minéral.

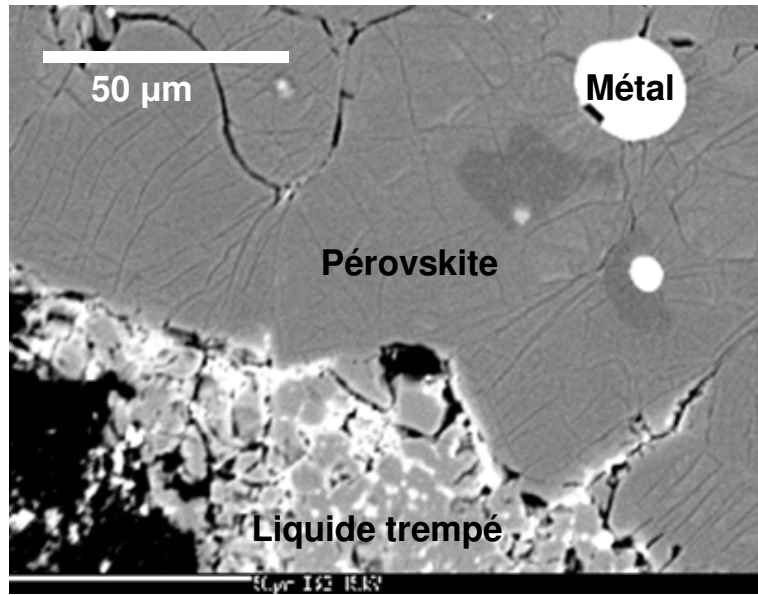


Figure 6-4 : Détail de l'échantillon # 197. La bridgmanite (pérovskite) présente un fort relief et semble craquelée.

L'échantillon #197 possède deux types de bridgmanite : une claire, relativement riche en fer (2.4 %) et une sombre pauvre en fer (0.02 %), souvent associée à une multitude de microbilles de métal (Figure 6-5). A première vue on pourrait penser que la bridgmanite sombre correspond à des zones de liquide isolées thermiquement par de la bridgmanite claire et mal cristallisée. Pourtant, nous le verrons dans la section suivante, les analyses chimiques sont remarquablement homogènes entre les différents individus de chacun des deux types de bridgmanite.

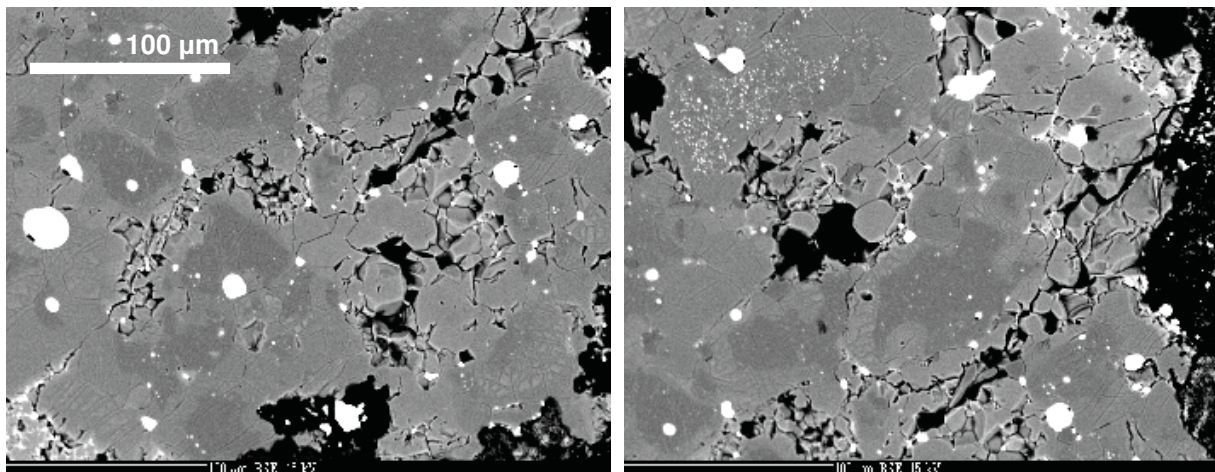


Figure 6-5 : Deux types de bridgmanite dans l'échantillon #197. Une bridgmanite claire riche en fer et une bridgmanite sombre sans fer, associée à des microbilles de métal. Cette texture pourrait être le reflet du processus de dismutation du fer dans la bridgmanite.

La présence de microbilles de fer métallique à l'intérieur de la bridgmanite pauvre en fer (Figure 6-5) pourrait en fait être la preuve du phénomène de dismutation du fer. Des observations similaires (billes de métal associées à de la bridgmanite) ont été faites dans Lauterbach et al. (2000). Contrairement à ce qui a été proposé, ce mécanisme aurait plutôt tendance à réduire le silicate (abaisser son taux de fer). Il est cependant difficile à ce stade de comprendre pourquoi le phénomène de dismutation n'affecterait que certaines zones de l'échantillon, sans invoquer un déséquilibre thermodynamique.

Enfin, l'échantillon #205 contient quelques gros grains de moissanite (SiC) (Figure 6-6). Grâce à la présence de ce minéral nous avons pu corriger d'activité du silicium à haute pression en faisant un calcul thermodynamique (voir Chapitre 3).

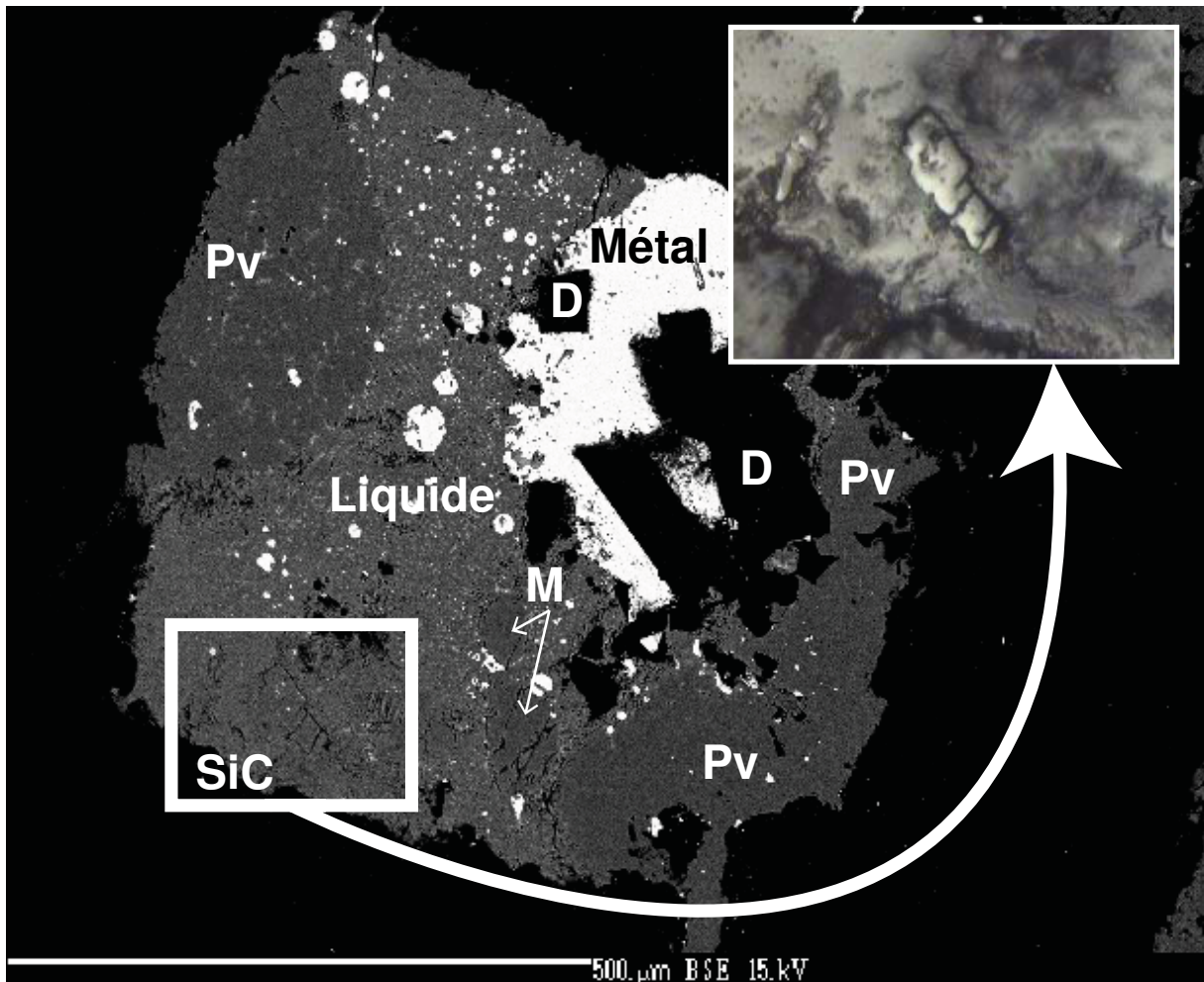


Figure 6-6 : Image réalisée à la microsonde électronique de l'échantillon #205 et détail des grains de SiC en lumière réfléchie. D = diamant ; Pv = bridgmanite ; M = majorite.

3.2. COMPOSITION DES DIFFERENTES PHASES

3.2.1. ANALYSES A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

Dans les conditions de pression et température utilisés dans cette étude, l'échantillon à tendance à réagir avec le four (LaCrO_3) et plusieurs expériences ont ainsi été contaminées. Afin de détecter ce type de problème nous avons systématiquement analysé le lanthane et le chrome à la microsonde électronique. Par exemple les liquides silicatés des échantillons #143 et #178 contiennent respectivement 4.3 % et 2.6 % de La, tandis leurs alliages métalliques contiennent respectivement 27 % et 25.2 % de Cr. Ces compositions témoignent de réactions en système ouvert et ces expériences ont donc été écartées de l'étude.

Le Tableau 6-1 présente les compositions en éléments majeurs et mineurs des phases silicatées principales des échantillons équilibrés mesurées à la microsonde électronique. Les compositions de la stishovite et des phases accessoires ne sont pas reportées. Comme nous l'avons mentionné plus haut, la bridgmanite est détruite par le faisceau de la microsonde électronique, et les analyses « bouclent » mal (le poids total est supérieur de quelques pourcents à 100 %). Le liquide silicaté est la plupart du temps très dendritique (Figure 6-3, 6-4 et 6-6), nous avons donc défocalisé le faisceau de la microsonde de 2 à 20 μm suivant le cas et ainsi mesuré une composition moyenne. Dans le Tableau 6-1, seule la bridgmanite claire de l'échantillon #197 est présentée, car dans le cas où la présence de deux bridgmanites différentes soit le fruit d'un déséquilibre, la bridgmanite claire semble être celle à l'équilibre avec le reste de l'échantillon (proximité avec le liquide silicaté, forme des cristaux). Les deux types de bridgmanite seront comparés juste après.

La composition du liquide silicaté varie peu entre les échantillons pour Si, Al, Mg, Ca et O. Au contraire les concentrations en Fe, Mn, Cr et S sont corrélées à la fugacité d'oxygène (Figure 6-7). Des conditions très réductrices appauvrissent le liquide en Cr, Mn et Fe, tandis qu'elles favorisent son enrichissement en S. Ces corrélations sont similaires à celles des échantillons de basse pression (5 GPa) obtenus dans cette étude et présentés dans le Chapitre 4. Les compositions en éléments majeurs de la bridgmanite et de la majorite varient quant à elles assez peu d'un échantillon à un autre. Il semble néanmoins y avoir une corrélation entre le contenu en Al de la bridgmanite et la $f\text{O}_2$, et des conditions de plus en plus réductrices semblent appauvrir la bridgmanite en cet élément (Figure 6-8). Cette corrélation est probablement liée à la substitution couplée de l'Al et de Fe^{3+} (Andrault et al., 2007) et nos résultats montre que, contrairement à ce qui a été proposé dans les études précédentes (McCammon, 2005), ce phénomène est dépendant de la $f\text{O}_2$.

Tableau 6-1 : Conditions expérimentales et compositions en poids % en éléments majeurs et mineurs des phases silicatées analysées à la microsonde électronique.

#Expérience	#176A		#177		#180		#195		#197		#198		#205	
ΔIW	-2.1		-2.1		-7.2		-5.6		-4.3		-4.8		-5.4	
Si ajouté (%)	0		10		5		10		0		5		10	
P (GPa)	26		26		26		26		26		26		26	
T (K)	2444		2410		2292		2345		2357		2360		2349	
Liquide silicaté	Na=5 1σ		Na=3 1σ				Na=4 1σ		Na=4 1σ		Na=4 1σ		Na=4 1σ	
Si	26.45	0.77	25.45	0.23	-	-	27.13	0.49	25.64	0.10	26.87	0.17	24.85	0.69
Ti	0.08	0.02	0.01	0.02	-	-	0.03	0.01	0.06	0.02	0.03	0.02	0.05	0.04
Al	1.09	0.04	0.62	0.03	-	-	0.96	0.10	0.77	0.04	1.13	0.06	1.03	0.09
Cr	0.21	0.03	0.59	0.03	-	-	0.0004	0.0009	0.36	0.05	0.21	0.02	0.00	0.00
La	0.03	0.03	1.81	0.13	-	-	0.12	0.02	0.29	0.20	0.33	0.18	0.24	0.25
Fe	4.61	0.51	1.52	0.11	-	-	0.11	0.02	5.30	0.67	1.50	0.09	0.08	0.03
Mn	0.14	0.04	0.08	0.04	-	-	0.003	0.004	0.27	0.04	0.09	0.01	0.014	0.029
Mg	19.11	0.67	20.99	0.17	-	-	19.77	0.33	17.63	0.28	20.65	0.28	18.83	0.26
Ca	1.28	0.22	1.72	0.02	-	-	3.23	0.38	3.17	0.04	1.13	0.10	3.04	0.20
Na	0.52	0.07	0.55	0.02	-	-	1.44	0.38	1.31	0.28	0.54	0.08	1.69	0.25
K	0.05	0.04	0.12	0.02	-	-	0.24	0.12	0.19	0.04	0.04	0.00	0.29	0.21
Ni	0.06	0.01	0.04	0.02	-	-	0.006	0.007	0.014	0.019	0.023	0.027	0.02	0.02
S	0.03	0.03	0.04	0.02	-	-	1.19	0.65	0.03	0.02	0.21	0.03	2.92	0.53
O	44.71	1.40	43.57	0.97	-	-	47.88*	1.02	45.14*	0.20	46.79*	0.70	45.81	1.48
Total	98.36	1.61	97.11	0.51	-	-	102.11	2.49	100.17	0.73	99.56	0.33	98.86	1.76
C*	1.64		2.89											
Bridgmanite			Na=4 1σ		Na=2 1σ		Na=5 1σ		Na=5 1σ				Na=5 1σ	
Si	-	-	27.35	0.67	28.23	1.16	27.78	0.65	27.05	0.40	-	-	27.73	0.55
Ti	-	-	0.025	0.016	0.008	0.011	0.04	0.02	0.10	0.02	-	-	0.04	0.04
Al	-	-	2.93	0.41	0.32	0.25	1.10	0.10	0.76	0.09	-	-	1.16	0.16
Cr	-	-	0.011	0.011	0.003	0.004	0.005	0.009	0.19	0.04	-	-	0.04	0.04
La	-	-	0.009	0.011	0.02	0.02	0.04	0.05	0.01	0.02	-	-	0.07	0.08
Fe	-	-	0.28	0.04	0.28	0.06	0.16	0.04	2.39	0.09	-	-	0.06	0.05
Mn	-	-	0.05	0.07	0.00	0.01	0.01	0.01	0.15	0.02	-	-	0.01	0.01
Mg	-	-	21.95	0.72	24.24	0.86	24.28	0.65	22.71	0.33	-	-	24.04	0.54
Ca	-	-	0.62	0.04	0.41	0.02	0.27	0.01	0.36	0.02	-	-	0.25	0.04
Na	-	-	0.28	0.06	0.79	0.91	0.06	0.01	0.08	0.02	-	-	0.06	0.06
K	-	-	0.010	0.016	0.27	0.37	0.01	0.01	0.007	0.009	-	-	0.02	0.03
Ni	-	-	0.024	0.018	0.04	0.02	0.001	0.003	0.03	0.01	-	-	0.00	0.00
S	-	-	0.013	0.016	0.31	0.43	0.004	0.006	0.006	0.007	-	-	0.02	0.04
O	-	-	46.44	1.27	49.20*	1.01	48.84*	1.15	47.52*	0.64	-	-	51.44	1.59
Total	-	-	100.00	1.63	104.13	1.02	102.61	2.44	101.35	1.37	-	-	104.93	0.71
Majorite			Na=6 1σ		Na=2 1σ		Na=2 1σ		Na=5 1σ					
Si	-	-	27.01	0.59	26.17	0.50	26.15	1.25	25.40	0.30	-	-	-	-
Ti	-	-	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	-	-	-	-
Al	-	-	2.74	0.96	4.04	0.36	3.45	0.14	3.77	0.47	-	-	-	-
Cr	-	-	0.10	0.23	0.01	0.02	0.01	0.01	0.43	0.08	-	-	-	-
La	-	-	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	-	-	-	-
Fe	-	-	0.36	0.39	0.23	0.03	0.17	0.08	2.48	0.07	-	-	-	-
Mn	-	-	0.02	0.04	0.02	0.02	0.00	0.00	0.17	0.01	-	-	-	-
Mg	-	-	21.67	0.91	19.44	0.79	20.39	0.97	18.73	0.48	-	-	-	-
Ca	-	-	0.68	0.24	1.40	0.03	1.31	0.13	1.36	0.09	-	-	-	-
Na	-	-	0.29	0.02	0.92	0.10	0.73	0.03	0.78	0.04	-	-	-	-
K	-	-	0.00	0.01	0.03	0.04	0.00	0.00	0.01	0.01	-	-	-	-
Ni	-	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	-	-	-	-
S	-	-	0.02	0.02	0.03	0.04	0.00	0.00	0.01	0.01	-	-	-	-
O	-	-	46.97	1.18	47.59*	1.16	47.14	2.11	46.43*	0.27	-	-	-	-
Total	-	-	99.92	0.71	99.95	1.87	99.41	4.28	99.62	0.52	-	-	-	-

Na : nombre d'analyses

Les concentrations dont l'erreur est supérieure à 100% sont surlignées en gris.

* Concentration en oxygène mesurée par stœchiométrie.

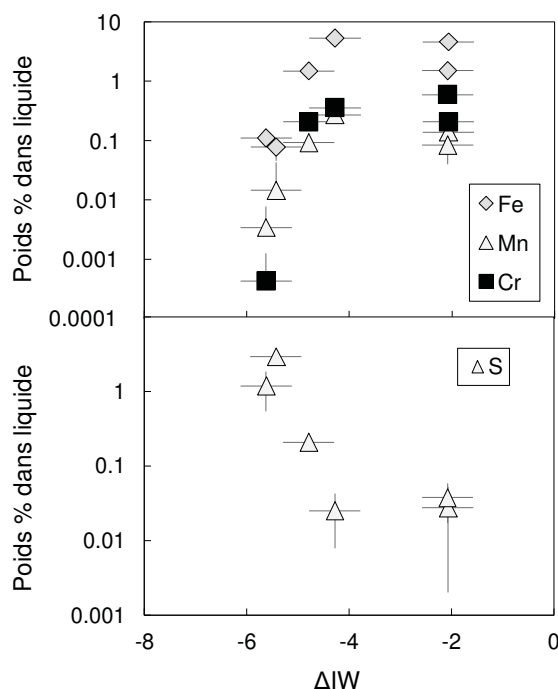


Figure 6-7 : Composition du liquide silicaté en fonction de la fO_2 .

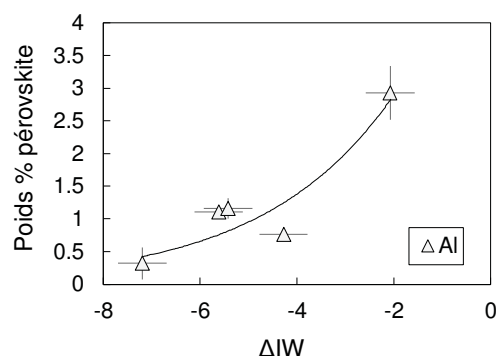


Figure 6-8 : Composition de la bridgmanite en fonction de la fO_2 .

Le Tableau 6-2 présente de manière comparative la composition des deux bridgmanites de l'échantillon #197. La bridgmanite foncée est appauvrie en Fe en Al comparé à la bridgmanite claire et sa composition est proche du pôle pur $MgSiO_3$.

Enfin, le Tableau 6-3 présente les compositions de la phase métallique principale (pas les microbilles) de chaque échantillon. La phase métallique présente parfois des textures de trempe ainsi nous avons, de même que pour les liquides silicatés, défocalisé le faisceau de la microsonde de 2 à 20 μm suivant le cas et ainsi mesuré une composition moyenne. Hormis la concentration en silicium qui est évidemment étroitement corrélée à la fO_2 intrinsèque des échantillons, la concentration en Ni semble aussi être dépendante à la fugacité d'oxygène, comme le montre la Figure 6-9. Cela pourrait être un effet de dilution dû à l'augmentation de la proportion de métal dans les échantillons en conditions réductrices.

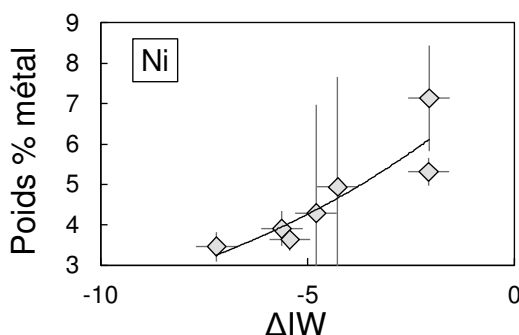


Figure 6-9 : Composition de l'alliage métallique en fonction de la fO_2 .

Tableau 6-2 : Conditions expérimentales et compositions en éléments majeurs et mineurs des phases silicatés analysées à la microsonde électronique.

Bridgmanite - Echantillon #197				
Poids %	Claire		Sombre	
	Na=5	1 σ	Na=3	1 σ
Si	27.05	0.40	28.23	0.31
Ti	0.10	0.02	0.01	0.01
Al	0.76	0.09	0.13	0.03
Cr	0.19	0.04	0.01	0.01
La	0.008	0.018	0	0
Fe	2.39	0.09	0.43	0.19
Mn	0.15	0.02	0.02	0.02
Mg	22.71	0.33	24.34	0.24
Ca	0.36	0.02	0.35	0.20
Na	0.08	0.02	0.09	0.03
K	0.007	0.009	0.02	0.02
Ni	0.03	0.01	0.011	0.018
S	0.006	0.007	0.023	0.015
O	47.52	0.64	48.65	0.44
Total	101.35	1.37	102.33	0.82

Na : nombre d'analyses

Tableau 6-3 : Conditions expérimentales et compositions en éléments majeurs et mineurs des alliages métalliques analysées à la microsonde électronique.

#Expérience	#176A		#177		#180		#195		#197		#198		#205	
ΔIW	-2.1		-2.1		-7.2		-5.6		-4.3		-4.8		-5.4	
Si ajouté (%)	0		0		5		10		0		5		10	
P (GPa)	26		26		26		26		26		26		26	
T (K)	2444		2444		2292		2345		2357		2360		2349	
Métal	Na=5	1 σ	Na=2	1 σ	Na=5	1 σ	Na=5	1 σ	Na=5	1 σ	Na=6	1 σ	Na=4	1 σ
Si	0.03	0.02	0.007	0.002	18.94	0.73	20.25	5.88	0.05	0.02	0.07	0.03	23.07	0.56
Ti	0.010	0.011	0.014	0.012	0.14	0.10	0.04	0.05	0.01	0.02	0.004	0.006	n.a.	-
Al	n.a.	-	n.a.	-	0.008	0.014	0.006	0.009	0.008	0.008	0.001	0.001	n.a.	-
Cr	0.10	0.04	2.67	0.29	0.75	0.24	0.32	0.21	0.05	0.01	1.63	0.68	1.04	0.27
La	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.04	0.05	0.01	0.01	n.a.	-
Fe	76.79	1.94	71.26	0.98	61.71	0.83	65.01	1.34	65.63	4.10	56.58	1.20	61.22	0.70
Mn	0.006	0.008	0.12	0.05	0.67	0.15	0.28	0.13	0.02	0.02	0.11	0.05	n.a.	-
Mg	0.00	0.00	0.011	0.001	0.04	0.04	0.03	0.05	0.01	0.02	0.05	0.02	n.a.	-
Ca	0.018	0.018	0.020	0.018	0.05	0.06	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	n.a.	-
Ni	7.13	1.30	5.31	0.35	3.46	0.37	3.91	0.43	4.94	2.72	4.29	2.69	3.64	0.27
S	10.45	2.08	14.51	0.77	10.24	1.38	6.65	5.25	27.17	7.77	34.31	2.66	8.91	0.80
O	0.73	0.08	2.23	0.18	2.81	2.46	2.41	0.73	0.75	0.17	1.01	0.21	n.a.	-
Total	95.28	0.93	96.17	0.11	98.84	0.43	98.94	1.27	98.72	1.31	98.07	2.76	98.01	0.28
C*	4.72		3.83		1.16		1.06		1.28		1.93			

Les analyses dont l'erreur est supérieure à 100% sont surlignées en gris.

* La concentration en carbone est estimée par différence avec le total.

Na = nombre d'analyses

n.a. = non analysé

3.2.2. ANALYSES A L'ICP-MS A ABLATION LASER

A cause des surfaces très irrégulières (à cause de la présence de diamant), de la texture très complexe des échantillons (mélange de cristaux de toutes sortes, billes de métal, textures de trempe), de la petite taille des phases et de l'instabilité de la bridgmanite ou des phases contenant du soufre, l'analyse à l'ICP-MS à ablation laser n'est pas adaptée à ce type d'échantillons. Nous avons cependant réussi à conduire quelques analyses qui sont présentées dans le Tableau 6-4.

Tableau 6-4 : Analyses réalisées à l'ICP-MS par ablation laser sur différentes phases de quelques échantillons.

Echantillon	#176A				#177					
	Liquide silicaté		Alliage métallique		Liquide silicaté		Alliage métallique		Majorite	
	Na=5	σ	Na=5	σ	Na=6	σ	Na=6	σ	Na=4	σ
Mg	182021	14532	i.l.d.	-	180210	6406	60	63	205584	7256
Al	11122	894	i.l.d.	-	5897	225	i.l.d.	-	28240	5747
Si	264694	20872	i.l.d.	-	230633	12390	i.l.d.	-	270113	8889
Ca	12765	404	i.l.d.	-	17186	544	i.l.d.	-	5729	232
Sc	218	7	i.l.d.	-	234	8	i.l.d.	-	205	8
Ti	710	23	i.l.d.	-	440	14	i.l.d.	-	160	12
V	216	13	i.l.d.	-	146	5	1090	1515	11	4
Cr	1877	139	1391	1132	4825	154	60895	63189	57	35
Mn	1250	39	i.l.d.	-	801	25	2973	2609	147	47
Fe	45216	1708	619160	332487	13456	443	712605	14787	352	134
Ni	482	38	92532	58661	129	4	43522	14787	i.l.d.	-
Y	203	7	i.l.d.	-	371	11	i.l.d.	-	61	4
Zr	280	19	i.l.d.	-	1594	50	i.l.d.	-	76	16
Nb	173	12	i.l.d.	-	183	6	2338	3289	i.l.d.	-
La	221	15	i.l.d.	-	14849	508	i.l.d.	-	6	3
Ce	194	12	i.l.d.	-	390	14	i.l.d.	-	1.3	0.1
Pr	191	12	i.l.d.	-	371	13	i.l.d.	-	2.2	0.1
Nd	197	11	i.l.d.	-	371	13	i.l.d.	-	4	1
Sm	203	10	i.l.d.	-	371	13	i.l.d.	-	10	1
Eu	209	10	i.l.d.	-	382	14	i.l.d.	-	11	1
Gd	204	9	i.l.d.	-	359	13	i.l.d.	-	19	2
Tb	210	10	i.l.d.	-	361	13	i.l.d.	-	28	2
Dy	219	9	i.l.d.	-	360	13	i.l.d.	-	40	4
Ho	228	10	i.l.d.	-	363	13	i.l.d.	-	53	3
Er	212	9	i.l.d.	-	325	12	i.l.d.	-	61	4
Tm	222	10	i.l.d.	-	333	12	i.l.d.	-	79	4
Yb	224	9	i.l.d.	-	328	12	i.l.d.	-	95	5
Lu	230	10	i.l.d.	-	330	12	i.l.d.	-	116	5
Hf	271	20	i.l.d.	-	341	12	i.l.d.	-	27	3
Ta	230	16	i.l.d.	-	305	11	i.l.d.	-	0.5	0.1
W	3.2	0.2	545	339	1.2	0.1	817	505	i.l.d.	-
Th	193	15	i.l.d.	-	409	16	i.l.d.	-	i.l.d.	-
U	228	20	i.l.d.	-	267	11	i.l.d.	-	0.6	0.2

Na = nombre d'analyses

i.l.d. = inférieur à la limite de détection

3.3. COEFFICIENTS DE PARTAGE

Les analyses en éléments traces réalisées à la microsonde électronique ne sont pas assez précises pour déterminer des coefficients de partage fiables dont les erreurs sont souvent supérieures à 100% (Tableau 6-5). Cependant la concordance entre les analyses microsondes et les quelques analyses ICP-MS nous incite à exploiter ces données. Nous calculons donc ici les coefficients de partage de Nernst à partir des analyses disponibles afin de déceler des corrélations ou de pistes à suivre dans un travail ultérieur.

3.3.1. PARTAGE MG-BRIDGMANITE / LIQUIDE

Les coefficients de partage bridgmanite / liquide silicaté des éléments mineurs et traces, entièrement issus des analyses à la microsonde électronique, sont présentés dans le Tableau 6-5. Concernant l'échantillon #197, seuls les coefficients de partage pour la bridgmanite claire sont présentés. Les coefficients de partage pour la bridgmanite sombre ne sont pas cohérents avec les tendances décrites par les autres points ce qui penche en faveur de l'argument déséquilibre.

Tableau 6-5 : Coefficients de partage (Nernst) Bridgmanite / Liquide silicaté.

#Expérience	#177		#195		#197		#205	
ΔIW	-2.1		-5.6		-4.3		-5.4	
Mg-Bridgmanite / Liquide	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ
Ti	2.65	4.92	1.05	0.64	1.65	0.69	0.83	1.08
Al	4.74	0.69	1.15	0.16	0.99	0.12	1.13	0.18
Cr	0.02	0.02	12.89	32.71	0.52	0.14	-	-
La	0.005	0.01	0.29	0.46	0.03	0.06	0.29	0.45
Fe	0.19	0.03	1.47	0.48	0.45	0.06	0.76	0.66
Mn	0.6	0.95	2.03	3.05	0.54	0.12	0.47	1.04
Ca	0.36	0.02	0.08	0.01	0.11	0.01	0.08	0.01
Na	0.5	0.11	0.04	0.01	0.06	0.02	0.03	0.03
K	0.09	0.14	0.05	0.04	0.03	0.05	0.07	0.13
Ni	0.65	0.57	0.22	0.55	2.07	2.87	-	-
S	0.34	0.46	0.003	0.01	0.25	0.34	0.008	0.013

L'Al est compatible avec la bridgmanite et son partage est d'environ 1 %, sauf pour l'échantillon #177 dans lequel le partage d'Al est de 4.7% et qui est aussi l'échantillon le plus oxydé (IW-2.1). Le partage fer est dépendant à la fugacité d'oxygène comme le montre la Figure 6-10. Le fer est incompatible avec la bridgmanite avec un partage compris entre 0.1 et 1, en accord avec la littérature expérimentale. En dessous d'environ IW-5.5, le fer devient

compatible avec la bridgmanite. Le partage des alcalins (Na et K) et Ca est lui aussi dépendant à la fO_2 et ces éléments deviennent de plus en plus incompatibles en conditions réductrices.

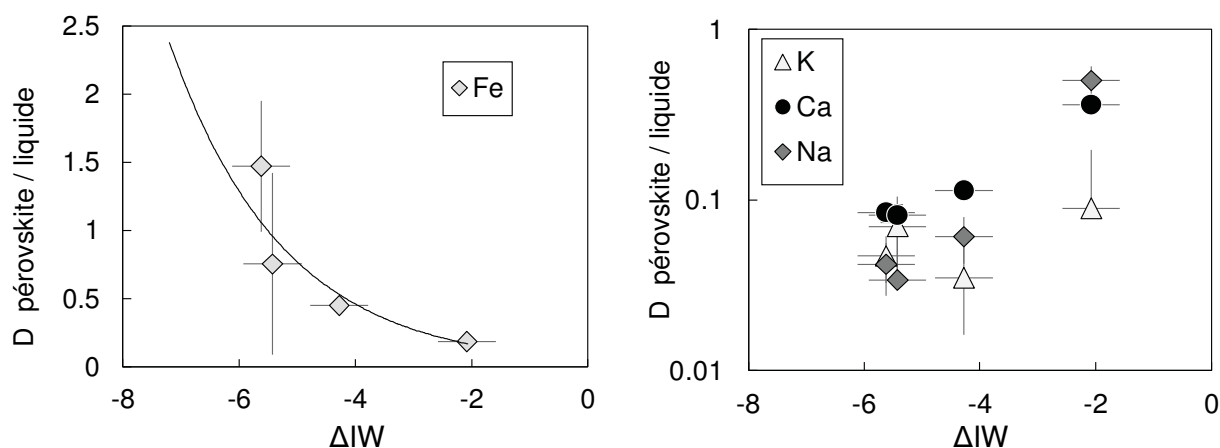


Figure 6-10 : Partage du fer (à gauche) et des alcalins et Ca (à droite) entre bridgmanite et liquide silicaté en fonction de la fO_2 .

Le partage du chrome augmente drastiquement avec la baisse de la fO_2 et l'élément passe d'incompatible à compatible en dessous de $IW-4.5$ (Figure 6-11). Au contraire le titane est de moins en moins compatible avec la bridgmanite avec l'abaissement de la fO_2 . Enfin, le lanthane est de moins en moins incompatible en conditions réductrices (Figure 6-11).

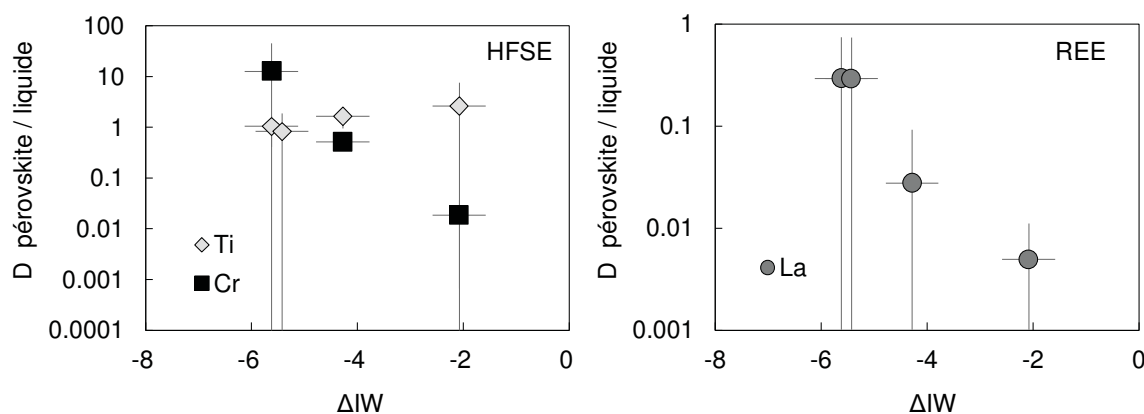


Figure 6-11 : Partage du Ti et Cr (à gauche) et du La (à droite) entre bridgmanite et liquide silicaté en fonction de la fO_2 .

3.3.2. PARTAGE MAJORITE / LIQUIDE

Les coefficients de partage majorite / liquide silicaté des éléments mineurs et traces, entièrement issus des analyses à la microsonde électronique, sont présentés dans le Tableau 6-6.

Tableau 6-6 : Coefficients de partage (Nernst) Majorite / Liquide silicaté à partir des analyses réalisées à la microsonde électronique.

#Expérience	#177		#195		#197	
ΔIW	-2.1		-5.6		-4.3	
Majorite / Liquide	D	σ	D	σ	D	σ
Ti	3.23	6.1	0.52	0.26	0.33	0.17
Al	4.44	1.56	3.59	0.4	4.9	0.66
Cr	0.17	0.39	19.88	48.7	1.22	0.29
La	0.01	0.01	0.29	0.12	0.05	0.06
Fe	0.24	0.26	1.54	0.81	0.47	0.06
Mn	0.26	0.51	-	-	0.61	0.11
Ca	0.4	0.14	0.41	0.06	0.43	0.03
Na	0.53	0.05	0.5	0.14	0.6	0.13
K	0.03	0.05	0.013	0.01	0.03	0.03
Ni	0.24	0.32	1.56	1.69	2.05	2.84
S	0.4	0.51	0.0017	0	0.28	0.3

Le partage de Fe, Mn, La et Cr (Figure 6-12) est sensible à la fO_2 (le partage des autres éléments est relativement constant, ou de grandes erreurs nous empêchent d'interpréter des tendances). Le partage du fer et du manganèse sont similaires et augmentent avec des conditions de plus en plus réductrices ; en dessous de IW-5, le fer devient compatible avec la majorite. De même, chrome et lanthane voient leur D augmenter au fur et à mesure que la fO_2 baisse ; Cr devient compatible avec la majorite en dessous de IW-4.

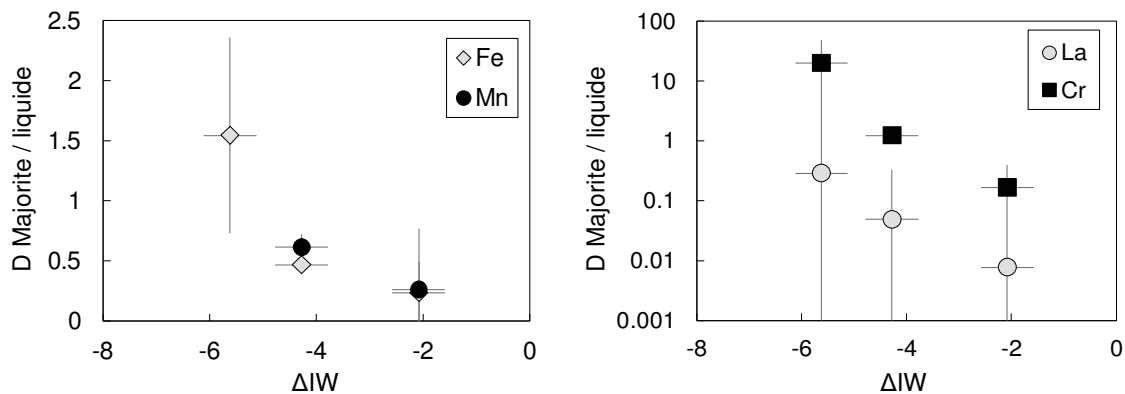


Figure 6-12 : Partage du Fe et Mn (à gauche) et du La et Cr (à droite) entre majorite et liquide silicaté en fonction de la fO_2 .

Les coefficients de partage majorite / liquide silicaté entièrement issus des analyses à l'ICP-MS, sont présentés dans le Tableau 6-7.

Tableau 6-7 : Coefficients de partage (Nernst) Majorite / Liquide silicaté à partir des analyses réalisées à l'ICP-MS, dans l'échantillon #177.

	D	σ		D	σ
Mg	1.14	0.06	Pr	0.0059	0.0004
Al	4.8	1.0	Nd	0.010	0.002
Si	1.17	0.07	Sm	0.027	0.002
Ca	0.35	0.09	Eu	0.028	0.003
Ca	0.33	0.02	Gd	0.052	0.007
Sc	0.88	0.04	Tb	0.077	0.006
Ti	0.36	0.03	Dy	0.111	0.011
V	0.075	0.026	Ho	0.145	0.011
Cr	0.012	0.007	Er	0.188	0.013
Mn	0.183	0.059	Tm	0.237	0.016
Fe	0.026	0.010	Yb	0.291	0.019
Y	0.165	0.012	Lu	0.352	0.020
Zr	0.048	0.010	Hf	0.079	0.010
La	0.0004	0.0002	Ta	0.0017	0.0002
Ce	0.0032	0.0003	U	0.0024	0.0006

Les grenats majoritiques du manteau ont une symétrie cubique et la formule structurale générale $X_3Y_2Z_3O_{12}$, où X, Y et Z sont des sites dodécaédriques, octaédriques et tétraédriques respectivement (Heinemann et al., 1997). La taille des cations, la stœchiométrie et la cristallographie du minéral imposent la répartition des éléments majeurs suivante : (i) Le silicium est présent à la fois dans les sites Y et Z, (ii) Mg et Fe^{2+} occupent les sites X et Y mais la majeure partie des deux éléments se trouve dans le site X, (iii) Al et Fe^{3+} se trouve de manière quasi-exclusive dans le site Y et enfin (iv) Ca occupe en priorité le site X (Corgne et al., 2012). Nous avons représenté les coefficients de partage majorite / liquide silicaté de l'échantillon #177 (IW-2.1) en fonction du rayon des cations afin d'obtenir un diagramme d'Onuma (Figure 6-13). Le but de ce type de diagramme est de modéliser les données avec un modèle cristallographique (méthode développée dans le Chapitre 4). Sur la Figure 6-12 nous montrons uniquement les éléments s'insérant dans le site X de la majorite. Les éléments de transition V, Cr et Ti sont probablement distribués entre les sites X et Y, et ont probablement une valence mixte dans la majorite ; nous ne représentons pas ces éléments car leur distribution est trop complexe pour cette étude préliminaire. Nous avons aussi écarté les éléments dont le partage est sensible aux forces de champ cristallin, comme Fe ou Ni (voir Chapitre 4 pour une

explication développée). Bien que nous n'ayons pas modélisé la distribution des traces avec l'équation de Brice (Brice, 1975), la Figure 6-13 prouve que le système majorite – liquide silicaté de l'échantillon #177 est à l'équilibre et le partage des éléments est gouverné par la morphologie du cristal. Les éléments présentés sont à cette fO_2 dans leur état d'oxydation « normal » : les terres rares sont trivalentes (sauf Eu), Zr, Hf et Th sont tétravalents et Ta est pentavalent.

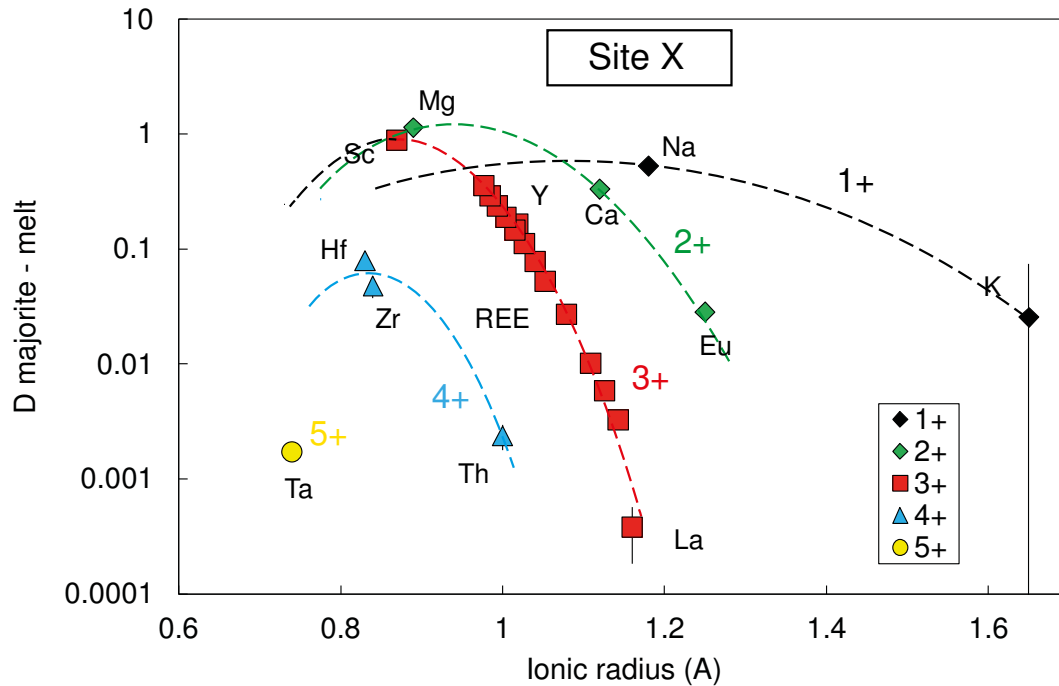


Figure 6-13 : Diagramme d'Onuma pour le site X de la majorite de l'échantillon #177 (IW-2.1). Les paraboles en pointillés illustrent la relation entre les éléments de même valence mais n'ont pas été calculées.

Dans la Figure 6-14, nous comparons les données issues de l'échantillon #177 (équilibré à IW-2.1) avec les coefficients de partage provenant de plusieurs études antérieures obtenues en conditions plus oxydantes et sur une gamme de pression allant de 10 à 25 GPa. Nos données sont cohérentes avec les données de la littérature excepté pour le fer et le chrome dont le partage est beaucoup plus faible dans notre étude. Or nous avons vu grâce à la Figure 6-12 que le partage de ces deux éléments augmente avec des conditions de plus en plus réductrices : il semblerait donc plus logique que le partage de fer dans nos expériences, plus réduites que celles de la

littérature, soit plus élevé. Il est possible que les tendances que nous observons avec nos données changent à IW.

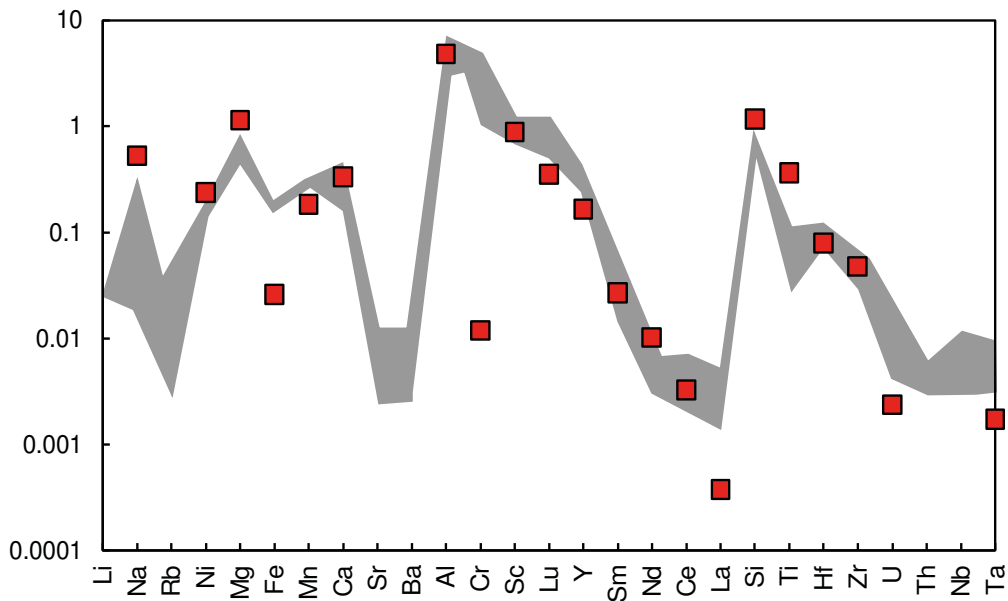


Figure 6-14 : Coefficient de partage des éléments traces et du Mg entre majorite et liquide silicaté obtenus avec l'échantillon #177 (carrés rouges) comparés aux données de la littérature (champ gris). Le champ gris intègre les données de Corgne & Wood (2004), Walter et al. (2004), Ohtani et al. (1989) et Corgne et al. (2012). Les données de la littérature ont été obtenues dans une gamme de pression allant de 10 à 25 GPa.

4. DISCUSSION ET PERSPECTIVES

Les résultats obtenus sur le partage du fer sont pour l'instant difficiles à interpréter. Le fer est normalement incompatible avec la bridgmanite et la majorite. Plusieurs études s'appuient sur le partage du fer pour suggérer que le magma est plus dense que les solides dans la gamme de conditions de pression du manteau (Ito et al., 2004 ; Corgne et al., 2005 ; Liebske et al., 2005 ; Nomura et al., 2011). De plus, la bridgmanite magnésienne serait de plus en plus appauvrie en fer au-delà de 70-80 GPa dû à une transition haut spin – bas spin (Auzende et al., 2008). Ces résultats impliquent l'enfouissement du liquide simultanément à la cristallisation de l'océan magmatique et sont favorables à l'hypothèse de l'océan magmatique basal. Nos résultats montrent qu'en condition extrêmement réductrices le fer devient presque compatible (D légèrement inférieur à 1) dans ces minéraux. Bien que nous n'ayons à ce jour pas d'explication pour un tel phénomène, et s'il est avéré, ce résultat devrait être intégré dans les modèles d'évolution de l'océan magmatique. La cristallisation de solides plus denses que le liquide aurait comme conséquence l'enfouissement de réservoirs silicatés très précocement

dans l'histoire de la Terre. Cette conclusion va dans le même sens que les résultats expérimentaux obtenus par Andrault et al. (2012) qui proposent la migration en surface des liquides générés pendant les grands épisodes de fusion à haute pression. De nouvelles expériences en conditions rédox variables sont nécessaires pour confirmer ces tendances. Etendre la gamme de fO_2 par palier d'une unité log jusqu'à des conditions oxydantes (supérieures à IW) permettrait de clarifier le passage à IW, qui pourrait marquer l'apparition d'un phénomène modifiant drastiquement le partage du fer.

Les résultats obtenus ici ne nous permettent pas de contraindre directement la problématique de l'intégration du Fe^{3+} et sa relation avec le phénomène de dismutation. Nos résultats semblent néanmoins indiquer que des conditions de plus en plus oxydantes favorisent une bridgmanite de plus en plus alumineuse. L'intégration d'Al dans la bridgmanite compense l'insertion de Fe^{3+} dans la structure cristalline (Lauterbach et al., 2000 ; Miyajima et al., 2004 ; Andrault et al., 2007). Nos résultats suggèrent que la fO_2 joue un rôle dans ce mécanisme, peut-être via la création de défauts cristallins. De plus le partage des éléments alcalins et Ca entre bridgmanite et liquide silicaté sont dépendants à la fO_2 , ce qui n'est pas le cas pour la majorite. Ces tendances pourraient aussi être reliées au phénomène de substitution couplée.

Il a été proposé que la dismutation du fer soit à l'origine de l'oxydation du manteau terrestre. Frost et al. (2004) et Frost & McCammon (2008) démontrent expérimentalement, en conditions $\geq IW$, que la bridgmanite est riche en Fe^{3+} , indépendamment de la fO_2 et de la présence de Fe métal, et a un rapport Fe^{3+}/Fe^{total} supérieur à 0.6, ce qui est 10 fois plus élevé que le manteau supérieur. Nos expériences montrent que la bridgmanite à l'équilibre avec un liquide chondritique et dans les conditions probables de l'océan magmatique terrestre (présence de métal, conditions réductrices) est très pauvre en fer (concentration inférieure au pourcent). Quand bien même la bridgmanite est capable de transformer le Fe^{2+} en Fe^{3+} , une oxydation efficace ne peut avoir lieu que si le minéral de départ contient une proportion importante de fer. Nous pensons donc que le processus de dismutation a eu un effet limité sur la variation de la fO_2 intrinsèque du manteau terrestre pendant les stades où la fO_2 était très basse. Une analyse XANES du fer dans nos échantillons serait nécessaire pour avancer sur cette question.

Nos échantillons semblent montrer une forte dépendance du partage des REE et des HFSE à la fO_2 dans la majorite et la bridgmanite. Un tel résultat est difficile à expliquer sans impliquer un changement de valence des éléments concernés. Les données de partage majorite – liquide silicaté pour un échantillon à la fO_2 de IW-2.1 représentées dans un diagramme

d'Onuma décrivent des paraboles d'éléments isovalents, ce qui prouve qu'à IW-2.1, toutes les terres rares (sauf Eu) sont trivalentes, Zr, Hf et Th sont tétravalent et Ta est pentavalent. Il est nécessaire de continuer cette étude en trouvant un moyen de mesurer précisément le partage des traces entre les différentes phases. Il faudrait ensuite réaliser un travail de paramétrage des données avec un modèle cristallo-chimique multi-sites (suivant la procédure décrite dans le chapitre 4).

Nos résultats préliminaires prouvent que la fO_2 a un rôle très important dans le partage des éléments entre bridgmanite, majorite et liquide silicaté. En s'appuyant sur le protocole expérimental établi au cours de ce chapitre et grâce aux relations de phases obtenues dans nos échantillons en fonction de la température, il sera possible de réussir des expériences similaires plus facilement par la suite. Nous avons prouvé ici que l'analyse de ce type d'expériences à l'ICP-MS n'est pas adaptée pour diverses raisons. Une nouvelle technique devrait être envisagée, et la sonde ionique paraît indiquée.

CHAPITRE 7 : PARTAGE SULFURE – SILICATE EN CONDITIONS REDUCTRICES

1. INTRODUCTION

Le soufre et les éléments chalcophiles ont joué un rôle important dans l'accrétion et la différenciation de la Terre. La faible abondance en S de la Terre silicatée (environ 250 ppm) par rapport à CI est en partie la conséquence de son partage dans le noyau au cours de l'accrétion (Dreibus & Palme, 1996). En faisant l'hypothèse que le zinc est purement lithophile, Dreibus & Palme (1996) ont montré que le rapport S/Zn de la BSE impliquait un taux d'environ 1.7 % de soufre dans le noyau. L'équilibre d'un liquide sulfuré avec l'océan magmatique silicaté aurait extrait une importante partie des éléments chalcophiles (normalement Pb, Cu, Ag et platinoïdes) vers le noyau et aurait provoqué une augmentation de rapports élémentaires dans la Terre silicatée tel que U/Pb ou Hf/Pb (Hart & Gaetani, 2006 ; Wood & Halliday, 2005 ; Kiseeva & Wood, 2013). Cependant, les compositions isotopiques en éléments chalcophiles modérément volatils tels que Ag sont similaire à celles mesurées dans la chondrite CI (Schönbächler et al., 2010), de même que les rapports élémentaires S/Se et Se/Te du manteau (Wang & Becker, 2013). Afin d'expliquer cette contradiction de nombreuses études invoquent donc également la participation d'un vernis tardif (ou d'un dernier impacteur) riche en volatils dans le bilan des éléments chalcophiles terrestre (Wood & Halliday, 2005 ; Albarède, 2009 ; Schönbächler et al., 2010 ; Wang & Becker, 2013 ; Kiseeva & Wood, 2013).

En dessous de 20 GPa il existe un domaine d'immiscibilité entre l'alliage métallique et le soufre dans le système Fe-Si-S (Morard & Katsura, 2010). Lors de la fusion des planétésimaux à basse pression, l'eutectique Fe-FeS est traversé aux alentours de seulement 1200 K. Par conséquent l'extraction d'un liquide FeS au commencement de la différenciation chimique a pu être un processus répandu dans l'histoire précoce des planètes. Il est probable que le liquide sulfuré ait ensuite percolé vers le noyau des corps parents, à la condition cependant que les planétésimaux soient relativement oxydés et assez petits pour générer une pression inférieure à 3 GPa (Gaetani & Grove, 1999). En effet l'angle de mouillage entre un liquide sulfuré et de l'olivine ou de la pérovskite est contrôlé par la concentration d'oxygène dissout dans le liquide, qui est elle-même dépendante de la pression et des conditions rédox du système (Gaetani & Grove, 1999 ; Terasaki et al., 2007 ; Terasaki et al., 2008). Au contraire, un fois le corps planétaire assez gros pour fondre de manière généralisée, la mise en place d'océan magmatique

permet la ségrégation du liquide sulfuré dont la densité (environ 6 g.cm^{-3} , et sensible à la pression, Kavner et al., 2001) induit son accumulation à la limite manteau-noyau, ou au fond de l'océan magmatique.

De nombreux réservoirs du manteau terrestre sont appauvris en HFSE (Salters & Shimizu, 1988), de même que certaines laves martiennes provenant de réservoirs silicatés primitifs (Nakhlites, Longhi, 1991). Comme nous l'avons vu tout au long de cette thèse, la fugacité d'oxygène peut influencer drastiquement le partage de certains éléments, jusqu'à les faire changer d'affinités (les faire par exemple passer de lithophiles à sidérophiles). Nous souhaitons donc ici comprendre l'impact de conditions réductrices sur le comportement des HFSE et des éléments de transition et établir des données de partage devant permettre la modélisation de l'extraction d'un liquide sulfuré lors de la différenciation précoce de la Terre et des planètes telluriques. De plus, il a été suggéré que la présence d'uranium à l'intérieur du noyau soit en partie à l'origine du flux de chaleur émanant de la Terre. En effet, l'uranium, considéré lithophile, montrerait des affinités pour les phases sulfurées en conditions réductrices (Murell & Burnett, 1982 ; Wheeler et al., 2006, Bouhifd et al., 2013).

Dans ce Chapitre, nous présentons des coefficients de partage liquide sulfuré (proche de la composition FeS) – liquide silicaté en conditions réductrices afin d'aider à la création de la banque de données nécessaires à l'étude des questions mentionnées ci-dessus. Nous essaierons de dresser une description exhaustive des tendances observées grâce à ces données brutes, et ces résultats devront être approfondies, paramétrés et utilisés dans des modèles d'accrétion terrestre lors d'un travail ultérieur. Des données de partage pour Sm et Nd ont été intégrées à l'étude « Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth : Impact of Earth's core formation » acceptée pour publication par le journal *Earth and Planetary Science Letters* et présentée en Annexe.

2. METHODES

Les expériences utilisées dans cette étude sont issues de la série réalisée à 5 GPa et la majorité d'entre elles sont utilisées dans les Chapitres 4 & 5. Par conséquent nous ne redécrivons pas ici les méthodes expérimentales. Lors de la fusion d'un matériel chondritique en conditions de moyenne pression (dans la zone d'immiscibilité entre métal et sulfure, Morard & Katsura, 2010), la quantité de soufre du système (~1-5 %) ne permet la création que d'une très petite quantité de sulfures. De plus, les expériences très réduites sont pauvres en soufre à cause

de la dilution due à l'ajout de silicium métallique, bien que nous ayons rajouté aux expériences contenant 50 % de Si ajouté, 5 % de FeS en plus. Ces expériences ne contiennent par conséquent pas de sulfures. Enfin, et nous illustrerons ce point dans la section suivante, le soufre s'enrichit peu à peu dans le liquide silicaté avec des conditions de plus en plus réductrices, et le soufre devient de plus en plus lithophile. Toutes ces raisons font que, quand il est présent, le liquide sulfuré forme des plages très petites et ce dernier étant disposé en couche autour (ou à l'intérieur) des billes de métal, ce qui rend difficile la visée avec le laser de l'ICP-MS. Afin d'exploiter au maximum les échantillons nous avons développé une méthode simple consistant à 1) « tirer » au laser en se déplaçant très lentement sur l'échantillon et en passant par différentes phases : métal, sulfure et parfois silicate. 2) Sélectionner le signal correspondant au sulfure sur Glitter, le fait d'avoir analysé au cours du temps d'autres phases permettant de repérer les différentes phases par contraste de composition. Cette étape se fait après avoir analysé les sulfures à la microsonde électronique, ce qui permet de repérer sur le signal les compositions cohérentes. Ainsi, malgré les difficultés expérimentales et analytiques, nous avons obtenu un nombre intéressant de compositions, et les corrélations montrées dans la partie « Résultats » témoignent de la qualité de ces résultats.

3. RESULTATS

3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans nos échantillons, le sulfure est liquide et principalement composé de FeS. Le liquide FeS se présente sous la forme de couches englobant les billes de métal (Figure 7-1 a et d), de billes contenant de plus petites billes de métal (Figure 7-1 b), ou en poches incluses dans le métal et accolées à des grains de graphite (Figure 7-1 c). Ce type de texture a déjà été décrit pour des échantillons similaires (par exemple Wheeler et al., 2006, ou encore Morard & Katsura, 2010). Tout comme l'alliage métallique, le liquide sulfuré présente des textures de trempe et est constitué d'une multitude de microbilles de composition variable.

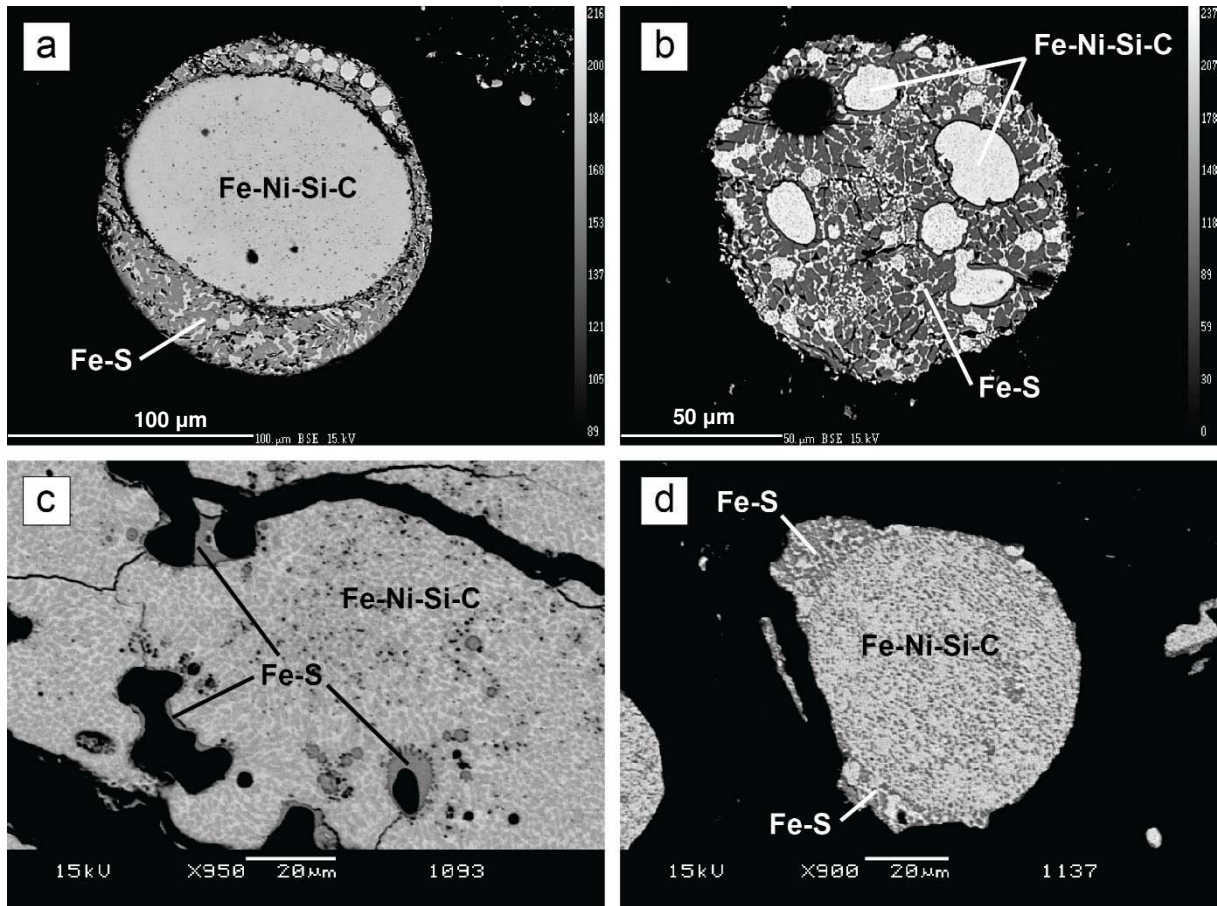


Figure 7-1 : Texture du liquide sulfuré et du métal dans différents échantillons. Le liquide FeS se présente sous la forme de couches englobant les billes de métal (a) et (d), de billes contenant de plus petites billes de métal (b), ou en poches incluses dans le métal et accolées à des grains de graphite (c).

3.2. COMPOSITION DU LIQUIDE SULFURE

3.2.1. ANALYSES A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

Le Tableau 7-1 présente les compositions en éléments majeurs et mineurs mesurées à la microsonde électronique. La composition des phases associées (liquide silicaté et liquide métallique) sont données dans les autres chapitres ou en Annexe dans un tableau synthétique.

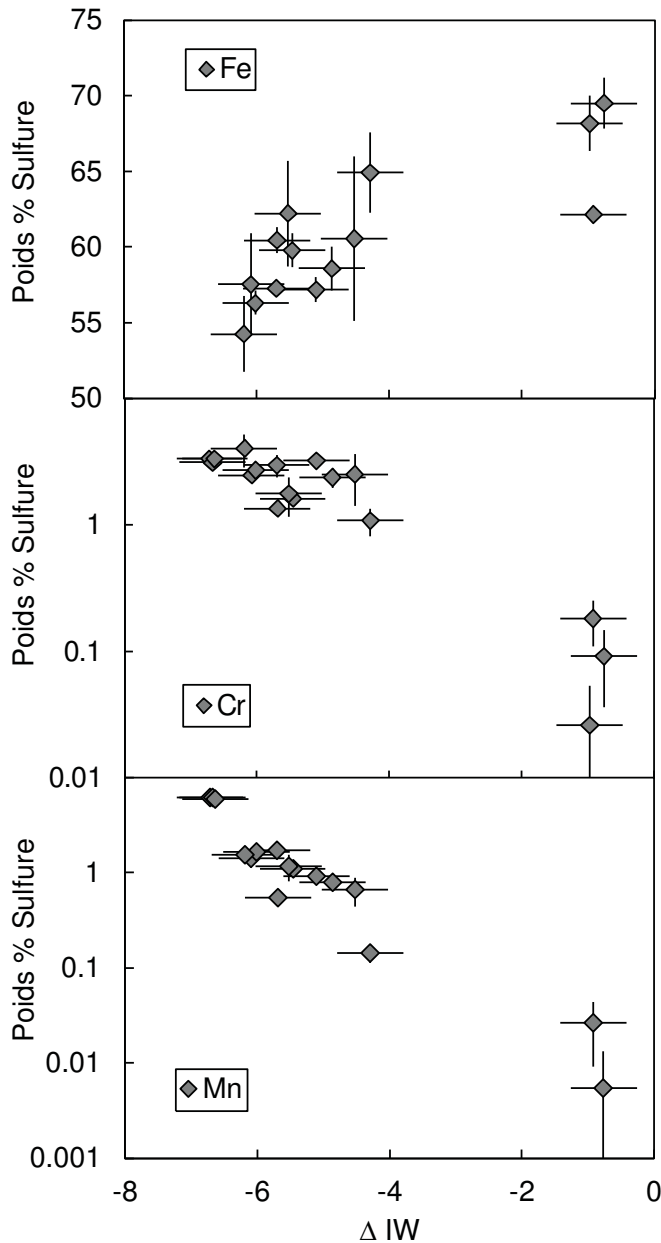


Figure 7-2 : Evolution de la composition en Fe, Cr et Mn du sulfure avec la fO_2 .

Le sulfure est de plus en plus pauvre en Fe avec une fO_2 décroissante et le fer est peu à peu remplacé par d'autres éléments tels que le chrome ou le manganèse (Figure 7-2). Le sulfure de l'échantillon 1083 poli et analysé sur 3 surfaces différentes (1083, 1083b et 1083c) contient un sulfure très riche en Mg (21.5 %), manganèse (6%) et Ca (2 %), composition chimique proche de la niningerite. Nous n'avons retrouvé aucun sulfure similaire dans un autre échantillon, sa présence dans l'expérience 1083 pourrait donc être la conséquence d'un déséquilibre dû à un gradient thermique dans la capsule. Néanmoins, les points issus de cet échantillon suivent la majorité des tendances décrites par les autres expériences ce qui ferait donc au contraire penser à un échantillon équilibré.

Tableau 7-1 : Compositions des liquides sulfurés des différents échantillons mesurées à la microsonde électronique.

Expérience	1083		1083b		1083c		1093		1093b		1133	
ΔW	-6.7		-6.7		-6.6		-6.1		-6.0		-5.7	
Sulfure Liq.												
<i>n</i>	5	1 σ	4	1 σ	3	1 σ	3	1 σ	3	1 σ	3	1 σ
Si	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	1.49	1.65	0.12	0.13	0.50	0.27
Ti	n.a.	-	n.a.	-	1.53	0.08	n.a.	-	0.72	0.12	0.54	0.15
Al	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Cr	3.33	0.19	3.11	0.18	3.33	0.14	2.46	0.27	2.70	0.41	2.96	0.59
Fe	14.00	0.22	14.40	0.53	14.30	0.85	57.53	3.41	56.31	0.80	57.26	0.27
Mn	6.12	0.39	6.13	0.37	5.90	0.30	1.42	0.30	1.65	0.16	1.73	0.17
Mg	21.53	0.39	22.95	0.19	22.41	0.61	0.03	0.05	0.05	0.07	0.01	0.01
Ca	2.29	0.16	2.33	0.16	2.29	0.08	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02
Na	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
K	0.01	0.02	n.a.	-	0.00	0.00	n.a.	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Ni	0.04	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02	0.91	0.41	0.33	0.07	0.29	0.16
S	46.79	0.33	46.65	0.16	46.73	0.53	32.54	2.84	36.33	0.56	36.38	0.81
O	n.a.	-	n.a.	-	1.12	0.53	n.a.	-	0.16	0.06	n.a.	-
Total	94.17	0.50	95.63	0.33	97.69	1.17	96.39	3.06	98.38	1.26	99.69	1.16

Expérience	1135		1136		1136b		1137		1183		1188a	
ΔW	-6.2		-5.5		-5.5		-0.9		-0.8		-5.7	
Sulfure Liq.												
<i>n</i>	5	1 σ	1	1 σ	3	1 σ	3	1 σ	2	1 σ	1	1 σ
Si	1.28	1.46	0.21	0.03	0.54	0.43	0.02	0.00	0.01	0.00	0.08	0.03
Ti	0.62	0.29	0.40	0.08	0.44	0.21	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.06
Al	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.00	0.00	0.01	0.02
Cr	4.02	1.18	1.61	0.16	1.77	0.61	0.18	0.07	0.09	0.05	1.36	0.14
Fe	54.24	2.52	59.77	1.12	62.24	3.49	62.16	0.46	69.53	1.67	60.47	0.87
Mn	1.54	0.24	1.09	0.14	1.17	0.36	0.03	0.02	0.01	0.01	0.54	0.08
Mg	0.35	0.52	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Ca	0.02	0.01	0.05	0.05	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05
Na	n.a.	-	n.a.	-	-	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
K	0.01	0.02	0.01	0.05	0.00	0.00	0.01	0.02	n.a.	-	n.a.	-
Ni	0.49	0.42	0.49	0.13	1.20	0.71	1.41	0.79	5.91	1.00	0.24	0.08
S	34.50	-	35.73	0.87	30.00	5.48	35.31	1.89	21.48	3.19	36.44	0.69
O	n.a.	-	n.a.	-	0.47	0.03	n.a.	-	0.40	0.01	0.28	0.13
Total	97.07	2.43	99.36	0.00	97.85	1.55	99.15	0.82	97.43	0.59	99.47	-

Expérience	1198b		1207		1210		1211b		1212		
ΔW	-1.0		-4.5		-5.1		-4.3		-4.9		
Sulfure Liq.											
<i>n</i>	2	1 σ	2	1 σ	1	1 σ	6	1 σ	4	1 σ	
Si	0.00	0.00	0.32	0.39	0.44	0.05	0.11	0.07	0.04	0.07	
Ti	0.01	0.01	0.28	0.18	0.27	0.08	0.41	0.08	0.31	0.11	
Al	0.00	0.00	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	
Cr	0.03	0.03	2.51	1.10	3.22	0.20	1.09	0.27	2.38	0.43	
Fe	68.18	1.83	60.57	5.44	57.18	0.84	64.92	2.65	58.59	1.45	
Mn	0.00	0.00	0.66	0.22	0.92	0.13	0.14	0.03	0.79	0.10	
Mg	0.02	0.01	0.20	0.28	0.41	0.07	0.02	0.02	0.03	0.01	
Ca	0.01	0.01	0.04	0.03	0.07	0.04	0.04	0.04	0.02	0.01	
Na	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	
K	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	
Ni	0.07	0.03	0.22	0.19	0.54	0.12	0.04	0.02	1.26	0.77	
S	31.55	1.57	32.72	5.98	35.90	1.01	31.62	3.34	35.88	1.79	
O	0.29	0.03	0.48	0.61	1.05	0.12	0.01	0.03	0.00	0.00	
Total	100.15	0.22	98.01	0.51	100.01	-	98.42	0.92	99.30	0.19	

3.2.2. ANALYSES A L'ICP-MS A ABLATION LASER

Le Tableau 7-2 présente les compositions des sulfures mesurées à l'ICP-MS. La composition des phases associées (liquide silicaté et liquide métallique) sont données dans les autres chapitres ou en Annexe dans un tableau synthétique. La plupart des analyses sont cohérentes avec les résultats obtenus à la microsonde électronique, bien que les concentrations mesurées à l'ICP-MS soient en moyenne un peu plus faibles. Il faut cependant noter la mauvaise qualité des données obtenues pour certains éléments tels que le Ni, qui est systématiquement mal analysé à l'ICP-MS à ablation laser.

Tableau 7-2 : Compositions des liquides sulfurés des différents échantillons mesurées à l'ICP-MS à ablation laser.

Echantillon	1083c		1093b		1133		1135		1136b		1137	
ΔIW	-6.7		-6.0		-5.7		-6.2		-5.5		-0.9	
Elément	Na=2	σ	Na=1	σ	Na=2	σ	Na=2	σ	Na=2	σ	Na=3	σ
Mg	181773	9613	26	4	4	2	605	376	141263	132008	75	26
Si	-	-	47969	9597	131301	100817	46643	34087	-	-	-	-
Ca	20421	1124	-	-	-	-	260	124	21281	22023	-	-
Sc	1418	69	2.8	1.3	2.3	2.5	-	-	357	355	0.5	0.1
Ti	13464	803	5645	897	205	259	2952	1366	1189	181	4.0	3.3
V	-	-	3086	485	292	336	3517	2139	801	77	81	109
Cr	-	-	27460	3800	5697	6047	25606	7061	8671	464	2915	3400
Mn	54957	3433	23010	3188	-	-	-	-	4202	212	621601	19663
Fe	-	-	563065	17817	572599	18150	542408	17169	622419	20268	-	-
Ni	-	-	14447	2222	43092	9641	15458	4754	56453	12556	40569	3567
Zr	1584	80	370	56	2.3	2.8	28	24	2450	2497	1.2	0.9
Nb	-	-	1809	275	241	239	1518	1165	355	32	29	39
La	-	-	-	-	-	-	2.7	0.2	-	-	0.9	0.5
Ce	88	14	1.4	0.2	-	-	3.2	1.2	642	628	1.6	1.1
Pr	-	-	-	-	-	-	2.4	0.6	-	-	0.6	0.3
Nd	-	-	-	-	-	-	3.3	0.6	-	-	1.4	0.5
Sm	-	-	-	-	-	-	2.7	0.6	-	-	0.9	0.6
Eu	-	-	-	-	-	-	2.6	0.3	-	-	0.8	0.1
Gd	601	30	-	-	-	-	-	-	381	320	0.6	0.4
Tb	-	-	-	-	-	-	2.6	0.4	-	-	0.9	0.3
Dy	-	-	-	-	-	-	2.9	0.4	-	-	0.7	0.5
Ho	-	-	-	-	-	-	2.3	0.8	-	-	0.5	0.3
Er	-	-	-	-	-	-	1.7	1.1	-	-	0.9	0.1
Tm	-	-	-	-	-	-	2.6	0.5	-	-	0.6	0.3
Yb	-	-	-	-	-	-	2.7	0.9	-	-	0.7	0.5
Lu	1330	62	0.3	0.1	-	-	1.3	0.5	461	482	0.5	0.2
Hf	612	28	17	3	-	-	6.9	4.6	585	512	-	-
Ta	-	-	814	118	172	117	973	588	161	26	1.2	0.7
Pb	-	-	-	-	2.3	2.1	20	7	-	-	0.3	0.2
Th	16	4	0.5	0.1	-	-	1.4	0.4	646	632	-	-
U	282	14	99	14	-	-	15	5	555	431	2.2	1.8

Na = nombre d'analyses

Tableau 7-2 (suite)

Echantillon	1183		1198		1207		1210		1211	
ΔIW	-0.8		-1		-4.5		-5.1		-4.3	
Elément	Na=2	σ	Na=2	σ	Na=2	σ	Na=2	σ	Na=2	σ
Mg	7	8	207	158			729	31	246	29
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	788	87
Sc	-	-	-	-	-	-	2	1	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	1478	62	2621	90
V	51	35	108	140	2299	87	3198	125	1053	63
Cr	1147	172	499	650	17144	609	23955	1238	9260	314
Mn	51	36	61	19			5540	930	1547	94
Fe	695260	21988	681798	21569	605654	19215	571837	18122	649233	20532
Ni	55263	16068	965	178	2894	114	13369	2937	444	15
Zr	-	-	1.0	0.6	-	-	34	4	8	2
Nb	3.0	1.7	2.9	2.6	1719	60	1800	65	499	44
La	-	-	7.2	5.3	-	-	25	10	832	38
Ce	-	-	0.8	0.7	-	-	23	6	5	0
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-	20	5	3.8	0.3
Sm	-	-	-	-	-	-	16	7	4.3	0.3
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd	-	-	-	-	-	-	9	6	2.3	0.1
Tb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	0.9	0.3	-	-	4.2	0.8	1.8	0.1
Lu	-	-	0.9	0.5	-	-	2.1	0.2	0.49	0.03
Hf	-	-	-	-	-	-	2.7	0.5	0.6	0.1
Ta	-	-	0.7	0.4	827	31	726	40	139	14
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	-	-	-	-	-	-	11	4	1	0
U	-	-	1.9	0.3	-	-	58	24	20	1

3.3. COEFFICIENTS DE PARTAGE SULFURE / SILICATE

Le Tableau 7-3 présente coefficients de partages (Nernst) calculés à partir des analyses à l'ICP-MS.

Tableau 7-3 : Coefficients de partage (Nernst) liquide sulfuré – liquide silicaté
déterminés à partir des analyses ICP-MS.

Expérience	1083c		1093b		1133		1135		1136b		1137	
ΔIW	-6.6		-6.0		-5.7		-6.2		-5.5		-0.9	
Elément	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ
Mg	-	-	-	-	0.00002	0.00001	0.005	0.003	1.4	1.3	0.0006	0.0002
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	0.17	0.03	0.43	0.33	0.15	0.11	-	-	-	-
Ca	0.56	0.04	-	-	-	-	0.013	0.006	0.75	0.78	-	-
Sc	2.49	0.16	0.00	0.00	0.01	0.01	-	-	0.75	0.75	0.00	0.00
Ti	18.8	1.43	9.49	2.72	0.38	0.48	4.27	1.99	1.42	0.23	0.0018	0.0015
V	-	-	607	141	27	31	218	133	106	13	0.27	0.36
Cr	-	-	273.46	188.38	32.29	34.44	108.83	30.97	65.08	4.94	1.06	1.24
Mn	56.03	4.15	16.11	3.70	-	-	-	-	3.83	0.26	-	-
Fe	-	-	640	192	214	30	324	26	204	11	7.4	0.5
Ni	-	-	3313	1517	5416	1729	2728	933	6741	2484	576	85
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	1.49	0.10	0.09	0.02	0.00	0.01	0.05	0.05	3.06	3.13	0.0010	0.0007
Nb	-	-	5930.85	3553.40	525.79	534.11	2295.75	1926.29	545.06	93.55	0.0298	0.0395
La	-	-	-	-	-	-	0.005	0.001	-	-	0.0006	0.0004
Ce	0.09	0.02	0.0011	0.0003	-	-	0.007	0.003	0.87	0.85	0.0013	0.0009
Pr	-	-	-	-	-	-	0.006	0.002	-	-	0.0006	0.0003
Nd	-	-	-	-	-	-	0.008	0.001	-	-	0.0012	0.0004
Sm	-	-	-	-	-	-	0.006	0.001	-	-	0.0008	0.0005
Eu	-	-	-	-	-	-	0.006	0.001	-	-	0.0006	0.0001
Gd	0.69	0.05	-	-	-	-	-	-	0.54	0.46	0.0005	0.0003
Tb	-	-	-	-	-	-	0.006	0.001	-	-	0.0008	0.0003
Dy	-	-	-	-	-	-	0.007	0.001	-	-	0.0006	0.0004
Ho	-	-	-	-	-	-	0.005	0.002	-	-	0.0005	0.0003
Er	-	-	-	-	-	-	0.004	0.003	-	-	0.0009	0.0001
Tm	-	-	-	-	-	-	0.006	0.001	-	-	0.0006	0.0003
Yb	-	-	-	-	-	-	0.006	0.002	-	-	0.0007	0.0005
Lu	1.71	0.11	0.0003	0.0001	-	-	0.003	0.001	0.70	0.73	0.0005	0.0002
Hf	0.64	0.04	0.012	0.002	-	-	0.014	0.010	0.77	0.67	-	-
Ta	-	-	225.85	38.54	17.8	12.3	85.09	52.57	8.33	1.40	0.0011	0.0007
Pb	-	-	-	-	-	-	21.69	7.48	-	-	1.03	0.59
Th	0.016	0.004	0.0003	0.0001	-	-	0.003	0.001	0.86	0.84	-	-
U	0.30	0.02	0.09	0.02	-	-	0.03	0.01	0.76	0.59	0.002	0.001

Tableau 7-3 (suite)

Expérience ΔIW	1183 -0.8		1198 -1.0		1207 -4.5		1210 -5.1		1211 -4.3	
Elément	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ
Mg	0.00005	0.00006	0.003	0.002	-	-	0.0046	0.0002	0.0027	0.0003
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	0.012	0.001
Sc	-	-	-	-	-	-	0.009	0.004	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	2.5	0.1	1.6	0.1
V	0.18	0.12	0.24	0.31	67	14	113	6	58	4
Cr	0.50	0.08	0.8	1.1	33.5	1.9	63.0	4.0	35.7	7.5
Mn	0.02	0.02	0.06	0.02	-	-	5.0	0.9	3.5	0.3
Fe	10	1	7.5	0.3	177	40	173	8	159	8
Ni	854	250	753	220	223	416	1681	407	-	-
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	-	0.002	0.001	-	-	0.13	0.02	0.03	0.01
Nb	0.007	0.004	0.009	0.008	204.31	119.55	1032.07	53.84	204.45	39.52
La	-	-	0.003	0.002	-	-	0.08	0.03	0.02	0.00
Ce	-	-	0.003	0.003	-	-	0.10	0.02	0.04	0.00
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-	0.08	0.02	0.03	0.00
Sm	-	-	-	-	-	-	0.07	0.03	0.03	0.00
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd	-	-	-	-	-	-	0.04	0.03	0.01	0.00
Tb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	0.0025	0.0010	-	-	0.018	0.003	0.0110	0.0008
Lu	-	-	0.0026	0.0014	-	-	0.009	0.001	0.0029	0.0002
Hf	-	-	-	-	-	-	0.011	0.002	0.0029	0.0006
Ta	-	-	0.0023	0.0014	4.11	0.28	22.7	1.5	3.2	0.3
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	-	-	-	-	-	-	0.040	0.016	0.004	0.000
U	-	-	0.0061	0.0011	-	-	0.240	0.100	0.117	0.007

Le partage du soufre, bien qu'il soit un élément majeur, nous donne des informations sur l'évolution de la composition du système avec la fugacité d'oxygène (Figure 7-3). Le soufre devient en effet de moins en moins sidérophile (des résultats similaires ont été obtenus par Boujibar et al., 2014) et de moins en moins chalcophile avec des conditions de plus en plus réductrices. Cela traduit la concentration croissante de soufre dans le liquide silicaté étroitement corrélée à la baisse de la fO_2 (voir Chapitre 4). Le soufre, présent sous la forme S^{2-} , pourrait

prendre la place de l'oxygène dans le liquide, et former des unités sulfurées au sein même du liquide silicaté. Les propriétés d'un tel liquide (mixte oxygène – soufre) et leur impact sur l'évolution de l'océan magmatique n'ont jamais été étudiés, bien que l'on sache que l'oxygène en solution dans le sulfure ait une influence très importante sur ses propriétés physiques (Gaetani & Grove, 1999 ; Terasaki et al., 2007 ; Terasaki et al., 2008).

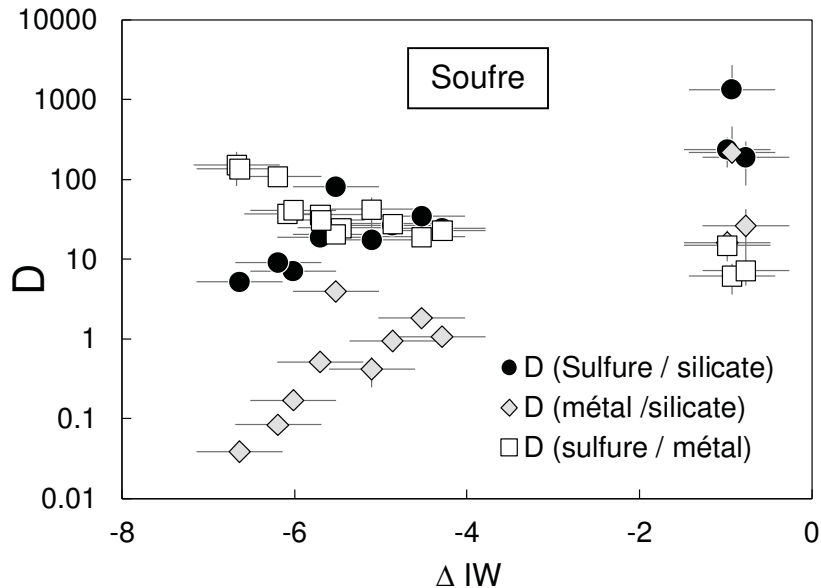


Figure 7-3 : Partage du soufre entre sulfure et silicate, et métal et silicate, en fonction de la fO_2 . Le soufre est de plus en plus lithophile avec une fO_2 décroissante.

Les éléments de transition et HFSE dont les coefficients de partage sont présentés dans la Figure 7-4 ont un comportement très affecté par les variations de fO_2 . Tous les éléments présentés deviennent de plus en plus chalcophiles avec des conditions de plus en plus réductrices. Cr, V et Mn deviennent chalcophiles en dessous de IW-1, IW-2 et IW-3.5 respectivement. Zr, Hf et U voient leur partage augmenter, mais les éléments restent néanmoins lithophiles dans la gamme de fO_2 explorée. Enfin Nb et Ta deviennent chalcophiles en dessous de IW-2.5 et IW-4 et leurs D traversent de nombreux ordres de grandeur entre IW et IW-7, probablement à cause de leur forte valence. L'influence de la température a été testée et bien qu'elle ait un effet sur le partage de tous ces éléments, seul le partage du nickel semble dominé par ce paramètre, sur la gamme étudiée. Nos données pour le V, le Mn, le Cr et l'U sont en accord avec des études antérieures (Newsom & Drake, 1987 ; Klock & Palme ; Wheeler et al. 2006 ; Malavergne et al. 2007 ; Bouhifd et al. 2013).

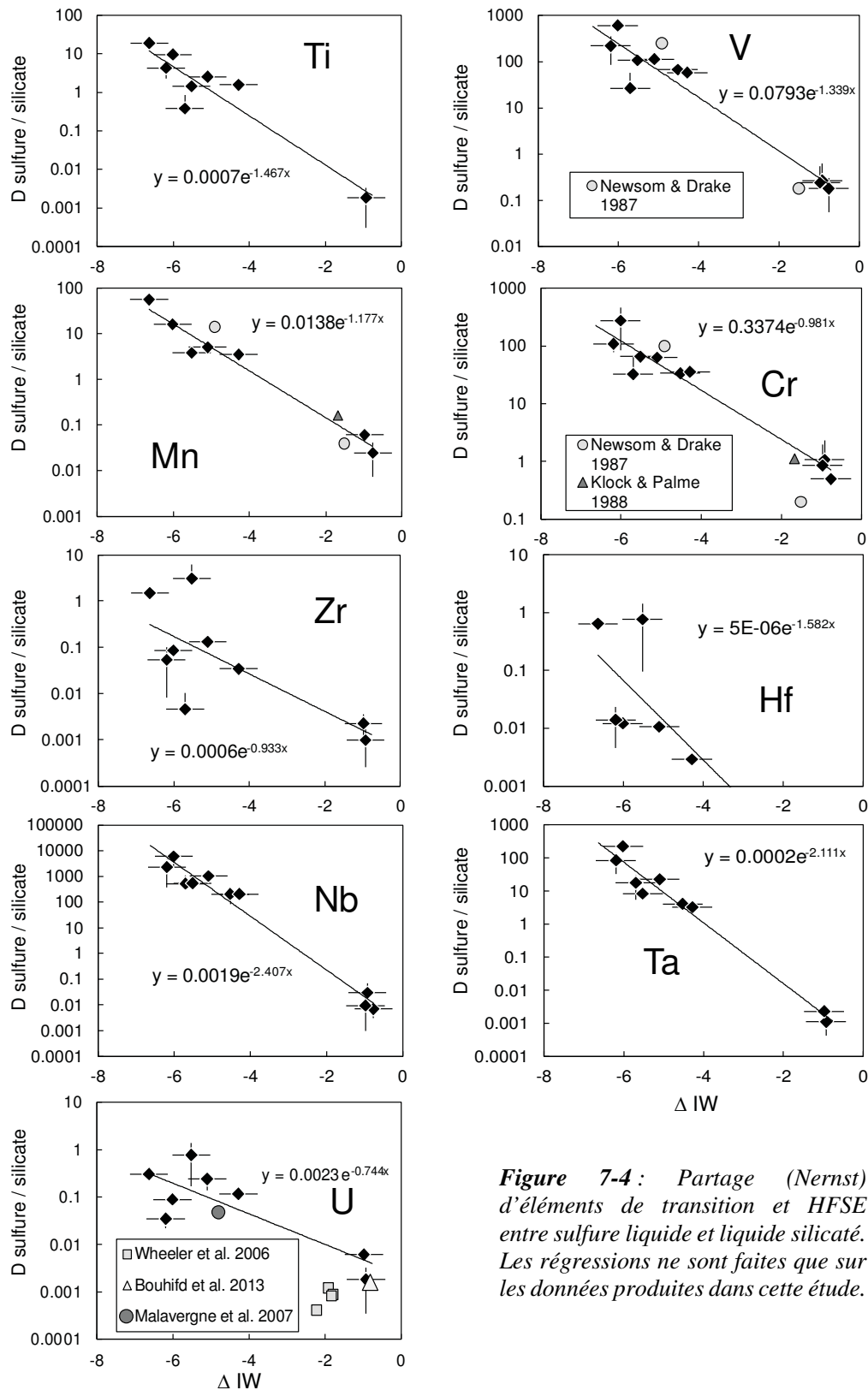


Figure 7-4 : Partage (Nernst) d'éléments de transition et HFSE entre sulfure liquide et liquide silicaté. Les régressions ne sont faites que sur les données produites dans cette étude.

3.4. COEFFICIENTS DE PARTAGE SULFURE / METAL

Le Tableau 7-4 présente coefficients de partages (Nernst) calculés à partir des analyses à l'ICP-MS.

Tableau 7-4 : Coefficients de partage (Nernst) liquide sulfuré – liquide métallique déterminés à partir des analyses ICP-MS.

Expérience	1083c		1093b		1133		1135		1136b		1137	
T (K)	1883		1953		1963		1923		1913		1973	
Δ IW	-6.6		-6.0		-5.7		-6.2		-5.5		-0.9	
Elément	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ
Mg	-	-	-	-	-	-	9	14	61	96	0.79	0.62
Si	-	-	0.28	0.08	1.20	0.93	0.3	0.2	-	-	-	-
Sc	181	29	0.58	0.29	2	2	-	-	61	77	0.82	0.54
Ti	406	236	171	180	44	57	187	114	17	17	-	-
V	-	-	10	3	3	4	11.3	7.8	6.78	3.49	4.56	6.69
Cr	-	-	5	1	2	3	4.9	1.4	3.23	1.02	2.62	3.27
Mn	394	187	30	18	-	-	-	-	7.4	5.0	-	-
Fe	-	-	0.75	0.03	0.73	0.03	0.73	0.03	0.76	0.03	0.77	0.03
Ni	-	-	0.25	0.05	0.99	0.26	0.34	0.11	0.92	0.21	0.82	0.21
Zr	2382	1254	277	386	-	-	-	-	380	539	2.6	2.7
Nb	-	-	7	2	2.5	2.4	7.4	6.8	4.4	1.2	5.3	8.2
La	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3	1.2
Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	57	93	2.1	2.3
Yb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.12	0.85
Lu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.20	1.12
Ta	-	-	3.85	0.58	1.6	1.1	4.0	3.1	2.82	0.52	2.11	1.98
Pb	-	-	-	-	9	10	45	27	-	-	0.93	0.56
U	582	272	-	-	-	-	-	-	47	76	2.6	2.7

Expérience	1183		1198		1207		1210		1211	
T (K)	1993		2073		2073		2073		2123	
Δ IW	-0.8		-1.0		-4.5		-5.1		-4.3	
Elément	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ
Mg	-	-	0.33	0.37	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	0.14	0.10	-	-
Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	126	66
V	1.5	1.1	6.2	8.4	17.21	4.27	11.71	3.27	4.43	0.98
Cr	0.9	0.2	3.1	4.1	3.52	0.34	9.07	1.98	2.77	0.34
Mn	3.2	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.84	0.04	0.74	0.03	0.72	0.03	0.70	0.03	0.73	0.03
Ni	0.8	0.2	1.26	0.26	0.07	0.01	0.28	0.07	0.92	0.10
Zr	-	-	0.37	0.35	-	-	-	-	-	-
Nb	0.27	0.15	1.00	1.16	20.49	8.19	4.79	1.08	2.97	0.75
La	-	-	0.36	0.42	-	-	-	-	-	-
Ce	-	-	0.17	0.22	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	0.36	0.26	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	0.40	0.40	-	-	-	-	-	-
Ta	-	-	0.31	0.30	5.36	2.01	1.69	0.55	0.74	0.20
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	-	-	0.57	0.46	-	-	-	-	-	-

Avant d'observer les tendances décrites par les données, il faut noter l'importance des erreurs associées à la plupart des coefficients de partage du Tableau 7-4. V, Ti, Cr, Ni, Nb et Ta ont des coefficients de partage sulfure/métal variant sur un ou deux ordres de grandeur dans notre gamme de conditions. Les variations de leurs coefficients de partage ne semblent que peu dépendants à la fO_2 et de la température. Les coefficients de partage sont dans la majorité des cas supérieurs à 1 de ce qui indique la préférence de ces éléments pour la phase sulfurée à la phase métallique. Au contraire le partage sulfure/métal du Mg, Mn, Sc, Ce, Zr, Pb et U varie sur de nombreux ordres de grandeurs dans notre gamme de conditions, et les coefficients de partages sont corrélés à la fO_2 et la température (Figure 7-5) : avec des conditions de plus en

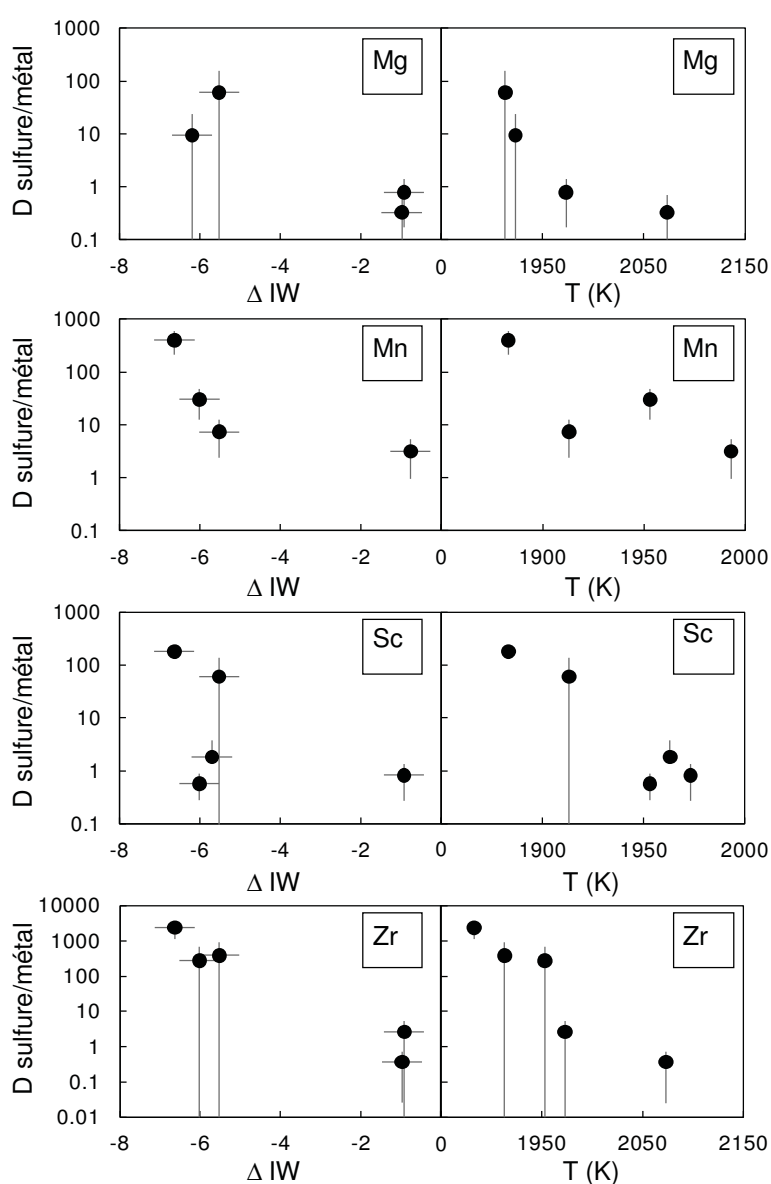


Figure 7-5 : Coefficients de partage sulfure liquide / métal liquide de différents éléments en fonction de la fO_2 et de la température.

plus réductrices et/ou des conditions de plus en plus froides, ces éléments entrent de plus en plus dans le sulfure au détriment du métal. Il n'est pas possible à partir de notre seul jeu de données de faire la différence entre l'effet rédox et l'effet de température. Ces résultats indiquent que pour des conditions de température modérée et/ou réductrices, certains éléments sont extrêmement fractionnés par la séparation d'une phase sulfurée d'une phase métallique. Cependant dans nos échantillons, nous n'observons pas de fractionnement $Zr/Hf_{(silicate)}$ ou $U/Pb_{(silicate)}$ corrélée à la fO_2 . La quantité de sulfure extraite du silicate lors de nos expériences n'est pas assez importante pour affecter efficacement les rapports élémentaires. Etant donné que les liquides métalliques et sulfurés ont des propriétés de mouillage différentes, les deux phases pourraient être séparées mécaniquement lors de la percolation d'un des deux liquides tandis que l'autre resterait piégé dans le silicate (Fei et al., 2014). Au cours d'impacts entre planétésimaux et proto-planètes, on peut penser que le noyau métallique coulerait directement au sein de la planète, tandis que les petites poches de sulfure n'ayant pas pu percoler pourraient être volatilisées, emportant avec elles les éléments piégés à l'intérieur. Parmi ces éléments, le

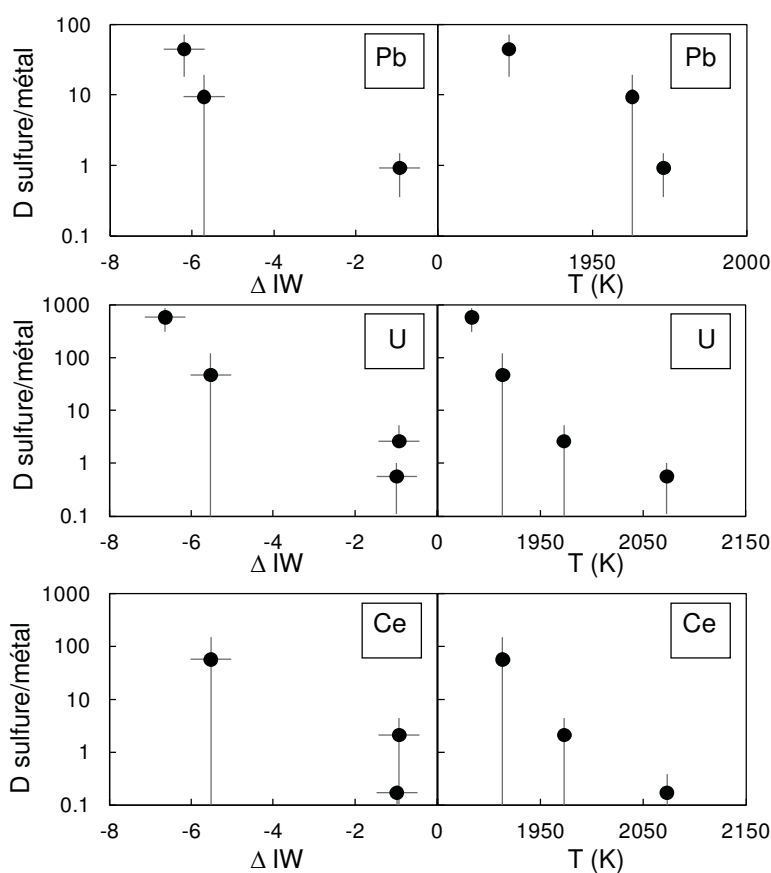


Figure 7-5 (suite) : Coefficients de partage sulfure liquide / métal liquide de différents éléments en fonction de la fO_2 et de la température.

zirconium est particulièrement intéressant de par son caractère ultra-réfractaire et le fait que son partage métal/sulfure s'étale sur 4 ordres de grandeur.

4. DISCUSSION ET PERSPECTIVES

Nos données montrent que la fugacité d'oxygène a une influence importante sur le partage des éléments de transition et les HFSE entre liquide sulfuré et liquide silicaté. Ti, V, Cr, Mn, Nb et Ta sont chalcophiles dans les conditions précoces de formation de la Terre. La ségrégation d'un liquide sulfuré vers le noyau, si elle a eu lieu, a extrait ces éléments du silicate et modifié les rapports élémentaires supposés chondritiques dans la Terre silicatée. S'il est efficace (ségrégation d'une quantité assez importante de sulfure), il est probable qu'un tel phénomène ait eu une influence sur le bilan Nb/Ta de la Terre (voir Chapitre 5). De plus, il a été proposé que de nombreux réservoirs du manteau terrestre soient appauvris en HFSE (Salters & Shimizu, 1988). Nos données suggèrent que l'extraction d'un liquide sulfuré pourrait être à l'origine de ces anomalies à conditions de l'extraction d'une quantité suffisante de sulfure.

Nos données concernant l'uranium montrent que des conditions réductrices enrichissent le sulfure en cet élément, et nos coefficients de partage sont plus élevés que tous ceux jamais mesurés dans la littérature, en conditions plus oxydantes. Ces résultats suggèrent donc qu'une quantité significative d'uranium ait été extraite du silicate et emportée vers le noyau (si le liquide sulfuré part dans le noyau) et ait joué un rôle important dans la production de chaleur à l'intérieur de la Terre. Ces résultats vont dans le sens des conclusions tirées par Bouhifd et al. (2013) sur la base de résultats d'expériences haute pression / haute température.

Bien que Zr reste lithophile en conditions réductrices, il s'incorpore de plus en plus dans le liquide sulfuré à basse fO_2 , au détriment de la phase métallique. La Figure 7-6 présente les rapports des coefficients de partage sulfure liquide / silicate liquide entre Zr et Hf en fonction de la fO_2 et de la température. Ces données montrent que l'équilibre entre un liquide FeS et un liquide silicaté en conditions réductrices (autours de IW-4) et/ou chaudes (autours de 2100 K) fractionnent Zr et Hf. Le rapport Zr/Hf de la BSE a souvent été considéré chondritique, notamment dans l'étude de Münker et al. (2003) dans laquelle l'hypothèse d'un rapport Zr/Hf chondritique dans la partie silicatée des planètes permet de remonter au rapport Nb/Ta. Les roches martiennes semblent cependant posséder un rapport moyen Zr/Hf plus faible que celui

du système Terre-Lune (Münker et al., 2003). Nos données laissent donc envisager que l'importante quantité de soufre dans Mars ait joué un rôle dans cette problématique.

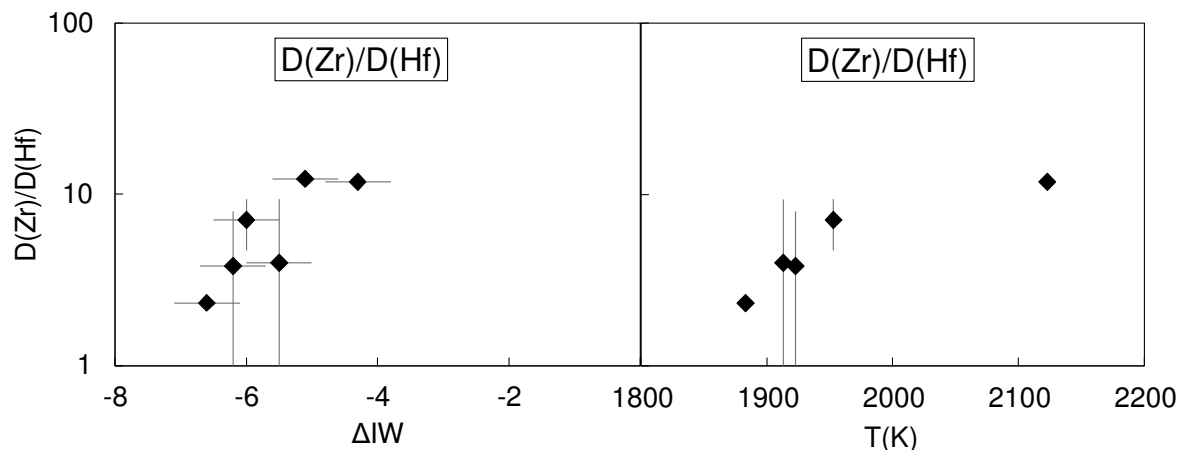


Figure 7-6 : Rapports des coefficients de partage sulfure liquide / silicate liquide entre Zr et Hf en fonction de la fO_2 et de la température.

La Figure 7-7 présente des analyses en HFSE de troïlites contenues dans des chondrites à enstatite normalisées à CI. Ces données font partie d'un travail en préparation présenté en Annexe et dont le propos est que les corps parent des EL semble avoir subi un épisode de fusion important. Nos données de partage, aussi présentées dans la Figure 7-7, semblent compatibles avec cette théorie. En effet le découplage Zr/Hf observé dans les EL est similaire au partage de ces éléments en conditions réductrices ($D(\text{Zr}) > D(\text{Hf})$). Le spectre des troïlites des EL pourrait donc être la conséquence d'un équilibre liquide FeS – liquide silicaté. Les chondrites à enstatite contiennent environ 10 fois moins de sulfures que d'enstatites, mais le partage sulfure-silicate du Zr en conditions réductrices est quasiment 2 ordres de grandeur plus élevé que le partage enstatite-silicate (voir Chapitre 4). On peut donc penser que le FeS contrôle le bilan Zr/Hf dans les EL.

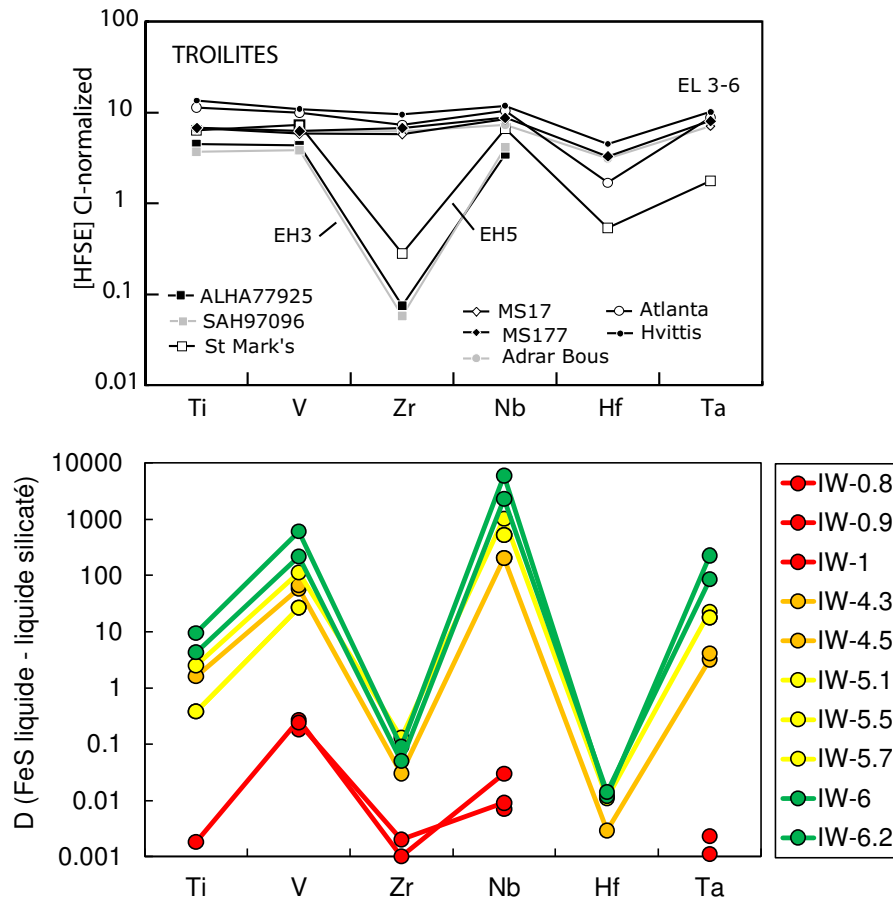


Figure 7-7 : Haut : Compositions normalisées à CI de troilites appartenant à des EC et des EH. Figure extraite de Hammouda et al. (en préparation, voir Annexe B). Bas : Coefficients de partage FeS liquide – liquide silicaté obtenus dans cette étude.

Les résultats obtenus ici nous ouvrent des pistes de travail. La première étape de la continuation de cette étude serait d'obtenir des données complémentaires sur une gamme de paramètre (pression, composition, température) plus large, et de paramétrer l'influence de la fO_2 , simultanément à l'impact de la température, de la pression et de la composition du système. A ce niveau, il serait important de calculer la fugacité en soufre (fS_2) du système. Différents formalismes ont été proposés, calculant directement la fS_2 (Lodders, 1996) ou s'appuyant sur la composition en FeO du silicate (Kiseeva & Wood, 2013). Cependant, cette dernière méthode n'est pas adaptée à des systèmes très réducteurs, qui ne contiennent quasiment pas de fer oxydé (voire Chapitre 3). Ce travail permettrait de déceler les éléments bons traceurs de fO_2 (ceux dont le comportement est dominé par l'influence de la fO_2), et le cas échéant, de paramétrer de la manière la plus précise qui soit le partage des HFSE en fonction de tous les paramètres impliqués. Les résultats obtenus permettraient ensuite de modéliser le partage des HFSE au

cours de l'accrétion et la différenciation précoce terrestre, et comparer le modèle aux teneurs en ces éléments dans la Terre silicatée.

Le manteau terrestre connu (principalement échantillonné par les basaltes océaniques) ainsi que la croûte continentale ont des compositions isotopiques en plomb beaucoup trop radiogéniques pour être simplement le résultat de l'évolution de matériel chondritique depuis 4.57 Ga. Une des solutions possibles à ce paradoxe est l'existence d'un réservoir complémentaire contenant du plomb non-radiogénique pour contrebalancer les réservoirs radiogéniques observés. Cependant le plomb est à la fois sidérophile, chalcophile et volatil ; de nombreux processus tels que de la condensation incomplète, de l'évaporation dues aux impacts, la séquestration du plomb dans des parties réfractaires du manteau ou encore la ségrégation du plomb dans le noyau pourraient être responsables du paradoxe du plomb. De plus le partage du plomb est très sensible à la pression, la température, la fugacité d'oxygène et la composition du système (Bouhifd et al., 2013). Le plomb est donc un élément au comportement extrêmement complexe, et il est difficile en l'étudiant de faire la différence entre la ségrégation du noyau et le vernis tardif. Contrairement aux éléments chalcophiles « historiques » qui sont volatils, les HFSE sont réfractaires, et nos résultats montrent que certains sont sidérophiles et chalcophiles en conditions réductrices, tandis que d'autre sont uniquement chalcophiles. Modéliser simultanément l'évolution de la composition en ces deux types d'éléments au cours de l'évolution précoce de la Terre serait donc un bon outil pour apporter de nouvelles contraintes sur la problématique du vernis tardif.

CONCLUSION GENERALE

Au fil de ces trois années de thèse nous avons cherché à répondre à la question suivante :

« *Quel est l'impact de la fugacité d'oxygène sur le comportement des REE et des HFSE ?* »

Le fondement de ce travail est une importante production expérimentale. Nous avons réalisé une soixantaine d'expériences de fusion – cristallisation à l'équilibre de matériel chondritique à basse (5 GPa) et haute (26 GPa) pression, dans une gamme de conditions rédox allant de IW à IW-8. Afin de caractériser le paramètre fO_2 dans ces conditions extrêmes, nous avons développé un formalisme thermodynamique adapté, basé sur l'équilibre Si-SiO₂. En analysant les différentes phases à l'équilibre dans les différents échantillons, nous avons calculé et établi la première banque de données de partage cristal-liquide silicaté, métal-silicate et sulfure-silicate pour les HFSE et les REE en conditions très réductrices, remplissant ainsi le premier objectif de la thèse. Nous avons ensuite développé différentes méthodes pour modéliser les données : un modèle cristallo-chimique à appliquer aux données de partage cristal – liquide, et un modèle thermodynamique basé sur la valence des cations à appliquer aux données de partage métal – silicate. En compilant nos données avec celles issues de la littérature, nous avons pu paramétrer les coefficients de partage obtenus en fonction de la fO_2 .

Nos données de partage enstatite – liquide révèlent que fugacité d'oxygène joue un rôle essentiel dans le partage des éléments multivalents. Ainsi nous avons développé un proxy rédox basé sur le rapport D(Cr)/D(V) qui pourra être utilisé par la suite pour déterminer la fO_2 intrinsèque de roches terrestres ou extra-terrestres. En utilisant ce proxy nous avons mesuré pour la première fois une fO_2 similaire aux conditions canoniques de la nébuleuse pour des chondres de type I, en contradiction avec des études antérieures. Ce résultat est compatible avec le fait que les chondres soient des morceaux de roches ignées ayant fondu et cristallisé dans le gaz solaire (IW-7). La présence d'un tel environnement gazeux est plus simple à expliquer que les conditions plus oxydantes auxquelles on a souvent assimilé les chondres, et qui requièrent des mécanismes d'enrichissement en oxygène de la nébuleuse jusqu'alors inconnus.

Nos données de partage métal – silicate prouvent que l'extraction du noyau terrestre n'est pas à l'origine d'un fractionnement des terres rares, en particulier Sm-Nd. Au contraire, les

HFSE, et en particulier Nb et Ta, ont un comportement contrôlé par la fugacité d'oxygène ce qui en fait des outils de choix pour remonter aux conditions de fO_2 lors de la ségrégation des noyaux planétaires. En mesurant pour la première fois le spectre XANES du Nb^{2+} et du Ta^{3+} dans des verres silicatés et à des concentrations de l'ordre du ppm, nous avons pu confirmer les valences théoriques obtenues par le calcul thermodynamique. En intégrant nos données de partage à un modèle d'accrétion hétérogène nous avons prouvé que la signature sous-chondritique en Nb/Ta de la Terre silicatée pouvait être le résultat de l'accrétion d'un matériel chondritique évoluant avec le temps combinée avec l'extraction du noyau en conditions réductrices (IW-5.1 à IW-2 en fin d'accrétion). Au contraire, des conditions rédox \geq IW sont incapables de produire un fractionnement du rapport Nb/Ta lors de l'extraction du métal. Au vu de ces résultats, l'hypothèse d'une Terre se formant à partir d'un matériel oxydé apparaît invraisemblable.

L'étude réalisée à haute pression nous apporte de nouvelles contraintes concernant la compréhension de la cristallisation de l'océan magmatique et son impact sur le bilan des éléments traces dans la Terre silicatée, ainsi que l'état rédox du manteau. Nos expériences montrent qu'en dessous de IW, des conditions de plus en plus réductrices favorisent une bridgmanite de moins en moins alumineuse, et probablement de moins en moins riche en Fe^{3+} . De plus nos expériences montrent que la cristallisation de bridgmanite dans de telles conditions produit un silicate dépourvu de fer. Ces observations montrent que le processus de dismutation du fer, invoqué pour expliquer l'augmentation de la fO_2 du manteau lors de la cristallisation de l'océan magmatique, n'a probablement en fait pas été un mécanisme efficace en dessous de IW. Enfin nos échantillons semblent montrer une forte dépendance du partage des REE et des HFSE à la fO_2 dans la majorite et la bridgmanite. Ces résultats préliminaires devront être approfondis et la banque de coefficient de partages agrandie et paramétrée, afin d'utiliser les données dans des modèles de cristallisation de l'océan magmatique en conditions réductrices.

Enfin nos données liquide FeS – liquide silicaté nous ouvrent de nouvelles pistes de réflexion concernant l'extraction d'un liquide sulfuré et le bilan des éléments chalcophiles dans la Terre silicatée. Les coefficients de partages obtenus montrent une fois de plus que la fugacité d'oxygène a une influence importante sur le partage des éléments de transition et les HFSE entre liquide sulfuré et liquide silicaté. Ti, V, Cr, Mn, Nb et Ta sont chalcophiles dans les conditions précoces de formation de la Terre. La ségrégation d'un liquide sulfuré vers le noyau, si elle a eu lieu, aurait extrait ces éléments du silicate et modifié les rapports élémentaires

supposés chondritiques dans la Terre silicatée. De plus le coefficient de partage de l'uranium en conditions réductrices est plus élevé que toutes les données proposées jusqu'alors dans la littérature, ce qui suggèrent que cet élément puisse jouer un rôle important dans la production de chaleur à l'intérieur de la Terre. Enfin l'extraction d'un liquide FeS pourrait avoir fractionné le rapport Zr/Hf de Mars, et on peut penser que le FeS contrôle le bilan de ces éléments dans les chondrites à enstatite EL. Cependant notre jeu de données seul ne permet pas d'avoir le recul nécessaire pour évaluer l'impact d'autres paramètres, notamment la température et la pression, ayant potentiellement un effet important sur le partage des REE et HFSE dans le système Fe-FeS-silicate. Ainsi donc, ce volet devra être approfondi et de nouvelles expériences réalisées avant de pouvoir aller plus loin dans les implications.

En conclusion, la fugacité d'oxygène a eu un impact important, et même dans certains cas prépondérant, sur le comportement des REE et surtout des HFSE lors de la différenciation précoce de la Terre. La Terre actuelle est oxydée et hydratée, ce qui apparaît incompatible avec les conditions requises pour la formation des planètes telluriques, ainsi que les nombreux indices géochimiques témoignant d'un environnement sec et réducteur. L'évolution de la fO_2 au cours de son histoire précoce est un paramètre clé de l'évolution de la Terre et les HFSE en sont de remarquables traceurs.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Van Acken D., Humayun M., Brandon A.D. and Peslier A.H. (2012) Siderophile trace elements in metals and sulfides in enstatite achondrites record planetary differentiation in an enstatite chondritic parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **83**, 272–291.
- Andrault D., Bolfan-Casanova N., Bouhifd M.A., Guignot N. & Kawamoto T. (2007) The role of Al-defects on the equation of state of Al–(Mg,Fe)SiO₃ perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **263**, 167–179.
- Andrault D., Petitgirard S., Lo Nigro G., Devidal J.-L., Veronesi G., Garbarino G. & Mezouar M. (2012) Solid-liquid iron partitioning in Earth's deep mantle. *Nature* **487**, 354–7.
- Agnor C. & Asphaug E. (2004) Accretion efficiency during planetary collisions. *Astrophys. J.* **613**, L157–L160.
- Akaogi M., Yusa H., Shiraishi K. & Suzuki T. (1995) Thermodynamic properties of α -quartz, coesite, and stishovite and equilibrium phase relations at high pressures and high temperatures. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **100**, 22337–22347.
- Albarède F. (2009) *Geochemistry: An Introduction*. 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge.
- Albarède F. (2009) Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* **461**, 1227–1233.
- Aleksandrov I.V., Goncharov A.F., Stishov S.M. & Yakovenko E.V. (1989) Equation of state and Raman scattering in cubic BN and SiC at high pressures. *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **50**, 127.
- Alexander C.M.O. & Ebel D.S. (2012) Questions, questions: Can the contradictions between the petrologic, isotopic, thermodynamic, and astrophysical constraints on chondrule formation be resolved? *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 1157–1175.
- Alexander C.M.O., Grossman J.N., Ebel D.S. & Ciesla F. J. (2008) The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* **320**, 1617–9.
- Alfven H. & Arrhenius G. (1975) Structure and evolutionary history of the solar system. *Res. Support. by Natl. Res. Counc. Sweden NASA; Dordrecht, D. Reidel Publ. Co. (Geophysics Astrophys. Monogr. Vol. 5)*, 1975. 292 p.
- Allègre C.J. and Minster J.F. (1978) Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **38**, 1–25.
- Allègre C.J., Poirier J.-P., Humler E. & Hofmann A. W. (1995) The chemical composition of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **134**, 515–526.
- Anders E. (1964) Origin, age, and composition of meteorites. *Space Sci. Rev.* **3**, 583–714.

- Anders E. & Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. **53**, 197–214.
- Anderson W. & Ahrens T. (1994) An Equation of State for Liquid-Iron and Implications for the Earth's Core. *J. Geophys. Res. Earth* **99**, 4273–4284.
- Andraut D., Bolfan-Casanova N., Nigro G. Lo, Bouhifd M.A., Garbarino G. & Mezouar M. (2011) Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304**, 251–259.
- Andraut D., Petitgirard S., Lo Nigro G., Devidal J.-L., Veronesi G., Garbarino G. & Mezouar M. (2012) Solid-liquid iron partitioning in Earth's deep mantle. *Nature* **487**, 354–357.
- Andreasen R., Sharma M., Subbarao K. V. & Viladkar S. G. (2008) Where on Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth Planet. Sci. Lett.* **266**, 14–28.
- Asphaug E., Jutzi M. & Movshovitz N. (2011) Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**, 369–379.
- Auzende A.-L., Badro J., Ryerson F.J., Weber P.K., Fallon S.J., Addad A., Siebert J. & Fiquet G. (2008) Element partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase: New insights into bulk lower-mantle geochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **269**, 164–174.

B

- Bean V.E., Akimoto S., Bell P.M., Block S., Holzapfel W.B., Manghnani M.H., Nicol M.F. & Stishov S.M. (1986) Another step toward an international practical pressure scale: 2nd AIRAPT IPPS task group report. *Phys. B+C* **139–140**, 52–54.
- Bennett M.E. & McSWEEN H.Y. (1996) Revised model calculations for the thermal histories of ordinary chondrite parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 783–792.
- Berthet S. (2009) Métamorphisme d'une chondrite à enstatite nommée Indarch: implication sur les phénomènes de différenciation planétaire. Application à la Terre.
- Berthet S., Malavergne V. & Righter K. (2009) Melting of the Indarch meteorite (EH4 chondrite) at 1GPa and variable oxygen fugacity: Implications for early planetary differentiation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6402–6420.
- Block S. (1978) Round-Robin Study of the High-Pressure Phase-Transition in Zns. *Acta Crystallogr. Sect. A* **34**, S316–S316.
- Van Boekel R., Min M., Leinert C., Waters L., Richichi A., Chesneau O., Dominik C., Jaffe W., Dutrey A., Graser U., Henning T., de Jong J., Kohler R., de Koter A., Lopez B., Malbet F., Morel S., Paresce F., Perrin G., Preibisch T., Przygodda F., Scholler M. & Wittkowski M. (2004) The building blocks of planets within the “terrestrial” region of protoplanetary disks. *Nature* **432**, 479–482.
- Birch F. (1952) Elasticity and constitution of the Earth's interior. *J. Geophys. Res.* **57**, 227–286.

- Bouhifd M.A., Andrault D., Bolfan-Casanova N., Hammouda T. & Devidal J.L. (2013) Metal–silicate partitioning of Pb and U: Effects of metal composition and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **114**, 13–28.
- Boujibar A., Andrault D., Bouhifd M.A., Bolfan-Casanova N., Devidal J.-L. & Trcera N. (2014) Metal–silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **391**, 42–54.
- Boyet M. & Carlson R.W. (2005) Nd-142 evidence for early (> 4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* . **309**, 576–581.
- Boyet M. & Gannoun A. (2013) Nucleosynthetic Nd isotope anomalies in primitive enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 652–666.
- Brearely A. J. & Jones R. H. (1998) Chondritic meteorites. In (ed. J. J. Papike). Mineralogical Soc Amer, Chantilly.
- Brett R. & Sato M. (1984) Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 111–120.
- Brice J.C. (1975) Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals. *J. Cryst. Growth* **28**, 249–253.
- Burbine T.H. (2008) Planetary science - Identifying ancient asteroids. *Science* . **320**, 457–458.

----- C -----

- Cameron A. (1963) Formation of the Solar Nebula. *Icarus* **1**, 339–342.
- Campbell I.H. & O'Neill H.S.C. (2012) Evidence against a chondritic Earth. *Nature* **483**, 553–8.
- Canil D. (1999) Vanadium partitioning between orthopyroxene, spinel and silicate melt and the redox states of mantle source regions for primary magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 557–572.
- Canup R.M. (2012) Forming a Moon with an Earth-like Composition via a Giant Impact. *Science*. **338**, 1052–1055.
- Canup R.M. & Asphaug E. (2001) Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* **412**, 708–712.
- Carmichael I.S.E. (1991) Mineralogy and the redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions ? *Contrib. Mineral Petrol.* **106**, 129–141.
- Caro G. & Bourdon B. (2010) Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: Consequences for the geochemical evolution of the mantle–crust system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3333–3349.
- Caro G., Bourdon B., Halliday A.N. & Quitté G. (2008) Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* **452**, 336–9.

- Cartier C., Hammouda T., Boyet M., Bouhifd M.A. & Devidal J.-L. (2014) Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation. *Nat. Geosci.* **7**, 573–576.
- Chambers J.E. (2007) 1.17 - Planet Formation. In (eds. H. D. Holland & K. K. Turekian). Pergamon, Oxford.
- Ciesla F.J. & Cuzzi J.N. (2006) The evolution of the water distribution in a viscous protoplanetary disk. *Icarus* **181**, 178–204.
- Clayton R.N. (1993) Oxygen isotopes in meteorites. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 115–49.
- Clayton R.N. (2010) Oxygen isotopes in meteorites. *Isot. Geochemistry A Deriv. Treatise Geochemistry*.
- Clayton R.N., Onuma N., Grossman L. & Mayeda T.K. (1977) Distribution of the pre-solar component in Allende and other carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **34**, 209–224.
- Coltice N., Moreira M., Hernlund J. & Labrosse S. (2011) Crystallization of a basal magma ocean recorded by Helium and Neon. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**, 193–199.
- Corgne A., Armstrong L.S., Keshav S., Fei Y., McDonough W.F., Minarik W.G. & Moreno K. (2012) Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 10–17 GPa: Implications for deep mantle processes. *Lithos* **148**, 128–141.
- Corgne A., Keshav S., Wood B.J., McDonough W.F. & Fei Y. (2008) Metal–silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 574–589.
- Corgne A., Liebske C., Wood B.J., Rubie D.C. & Frost D.J. (2005) Silicate perovskite–melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 485–496.
- Corgne A. & Wood B.J. (2004) Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa. *Phys. Earth Planet. In.* **143**, 407–419.
- Corgne A. & Wood B.J. (2005) Trace element partitioning and substitution mechanisms in calcium perovskites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 85–97.
- Cuk M. & Stewart S.T. (2012) Making the Moon from a Fast-Spinning Earth: A Giant Impact Followed by Resonant Despinning. *Science* **338**, 1047–1052.
- Cuzzi J.N., Dobrovolskis A.R. & Champney J.M. (1993) Particle-Gas Dynamics in the Midplane of a Protoplanetary Nebula. *Icarus* **106**, 102–134.
- Cuzzi J.N. & Zahnle K.J. (2004) Material enhancement in protoplanetary nebulae by particle drift through evaporation fronts. *Astrophys. J.* **614**, 490–496.

D

- Dauphas N., Davis A.M., Marty B. & Reisberg L. (2004) The cosmic molybdenum–ruthenium isotope correlation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **226**, 465–475.
- Davis A.M. & Richter F.M. (2007) Condensation and Evaporation of Solar System Materials. Dans *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian). Pergamon, Oxford. pp. 1–31.
- Deguen R., Landeau M. & Olson P. (2014) Turbulent metal–silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **391**, 274–287.
- DeMeo F.E. & Carry B. (2014) Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature* **505**, 629–34.
- Desch S.J., Ciesla F.J., Hood L.L. & Nakamoto T. (2005) Heating of chondritic materials in solar nebula shocks. In p. 849.
- Drake M.J. & Richter K. (2002) Determining the composition of the Earth. *Nature* **416**, 39–44.
- Dreibus G. & Palme H. (1996) Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth’s core. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1125–1130.

----- E - F -----

- Eggins S.M., Rudnick R.L. & McDonough W.F. (1998) The composition of peridotites and their minerals: a laser-ablation ICP – MS study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **154**, 53–71.
- Elardo S.M., Draper D.S. & Shearer C.K. (2011) Lunar Magma Ocean crystallization revisited: Bulk composition, early cumulate mineralogy, and the source regions of the highlands Mg-suite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3024–3045.
- Elkins-Tanton L.T. (2012) Magma Oceans in the Inner Solar System. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **40**, 113–139.
- Elkins-Tanton L.T., Weiss B.P. & Zuber M.T. (2011) Chondrites as samples of differentiated planetesimals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **305**, 1–10.
- Eugster H.P. (1957) Heterogeneous Reactions Involving Oxidation and Reduction at High Pressures and Temperatures. *J. Chem. Phys.* **26**, 1760–1761.
- Fedkin A.V., Grossman L., Ciesla F.J. & Simon S.B. (2012) Mineralogical and isotopic constraints on chondrule formation from shock wave thermal histories. *Geochim. Cosmochim. Acta* **87**, 81–116.
- Fei Y. & Shibazaki Y. (2014) Percolative behavior of immiscible liquids at high pressure and temperature: implications for composition of planetary core. *LPSC Abstract*.
- Fitoussi C. (2012) Silicon Isotope Evidence Against an Enstatite Chondrite Earth. *Science* **335**, 1477–1480.
- Fitoussi C., Bourdon B., Kleine T., Oberli F. & Reynolds B.C. (2009) Si isotope systematics of meteorites and terrestrial peridotites: implications for Mg/Si fractionation in the solar nebula and for Si in the Earth’s core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 77–85.

- Frost B.R. (1991) Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. *Rev. Mineral. Geochemistry* **25**, 1–9.
- Frost D.J. & Langenhorst F. (2009) The effect of Al₂O₃ on Fe-Mg partitioning between magnesiowüstite and magnesium silicate perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **199**, 227–241.
- Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Trønnes R.G. & Rubie D.C. (2004) Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature* **428**, 409–412.
- Frost D.J. & McCammon C.A. (2008) The Redox State of Earth's Mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 389–420.

----- G -----

- Gaetani G.A. & Grove T.L. (1999) Wetting of mantle olivine by sulfide melt: implications for Re/Os ratios in mantle peridotite and late-stage core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **169**, 147–163.
- Gessmann C.K.Y.Y., Wood B. , Rubie D.C. & Kilburn M. R. Y. (2001) Solubility of silicon in liquid metal at high pressure : implications for the composition of the Earth ' s core. **184**, 367–376.
- Glazov V.M. & Shchelikov O.D. (2000) Volume Changes during Melting and Heating of Silicon and Germanium Melts. **38**, 429–436.
- Goldreich P & Ward W. (1973) Formation of Planetesimals. *Astrophys. J.* **183**, 1051–1061.
- Goldschmidt V.M. (1937) The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937.
- Gomes R., Levison H.F., Tsiganis K. & Morbidelli A. (2005) Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature* **435**, 466–469.
- Gounelle M. & Meynet G. (2012) Solar system genealogy revealed by extinct short-lived radionuclides in meteorites. *Astron. Astrophys.* **545**, A4.
- Greenberg R., Wacker J., Hartmann W. & Chapman C. (1978) Planetesimals to Planets - Numerical-Simulation of Collisional Evolution. *Icarus* **35**, 1–26.
- Greenwood R.C., Franchi I.A., Jambon A. & Buchanan P.C. (2005) Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early Solar System. *Nature* **435**, 916–918.
- Grossman L. (2010) Vapor-condensed phase processes in the early solar system. *Meteorit. Planet. Sci.*
- Grossman L., Beckett J.R., Fedkin A.V., Simon S.B. & Ciesla F.J. (2008) Redox Conditions in the Solar Nebula: Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. *Rev. Mineral. Geochemistry* **68**, 93–140.
- Grossman L., Olsen E. & Lattimer J.M. (1979) Silicon in Carbonaceous Chondrite Metal: Relic of High-Temperature Condensation. *Science* . **206**, 449–451.

Guan Y.B., Huss G.R., MacPherson G.J. & Wasserburg G.J. (2000) Calcium-aluminum-rich inclusions from enstatite chondrites: Indigenous or foreign? *Science* **289**, 1330–1333.

----- H -----

Hanson B. & Jones J.H. (1998) The systematics of Cr³⁺ and Cr²⁺ partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel. *Am. Mineral.* **83**, 669–684.

Hayden L.A., Van Orman J.A., McDonough W.F., Ash R.D. & Goodrich C.A. (2011) Trace element partitioning in the Fe–S–C system and its implications for planetary differentiation and the thermal history of ureilites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 6570–6583.

Heinemann S., Sharp T.G., Seifert F. & Rubie D.C. (1997) The cubic-tetragonal phase transition in the system majorite (Mg₄Si₄O₁₂) pyrope (Mg₃Al₂Si₃O₁₂), and garnet symmetry in the Earth's transition zone. *Phys. Chem. Miner.* **24**, 206–221.

Hertogen J. & Gijbels R. (1976) Calculation of trace element fractionation during partial melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 313–322.

Herwartz D., Pack A., Friedrichs B. & Bischoff A. (2014) Identification of the giant impactor Theia in lunar rocks. *Science* **344**, 1146–1150.

Holzheid A., Palme H. & Chakraborty S. (1997) The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.* **139**, 21–38.

Holzheid A., Sylvester P., O'Neill H.S.C., Rubie D.C. & Palme H. (2000) Evidence for a late chondritic veneer in the Earth's mantle from high-pressure partitioning of palladium and platinum. *Nature* **406**, 396–399.

Hustoft J.W. & Kohlstedt D.L. (2006) Metal-silicate segregation in deforming dunitic rocks. *Geochemistry Geophys. Geosystems* **7**.

Hutchison R. (2004) *Meteorites: a petrologic, chemical and isotopic synthesis.*, Cambridge University Press, New York.

----- I - J -----

Irving A. J. (2013) Ungrouped mafic achondrite NWA 7325: a reduced, iron-poor cumulate olivine gabbro from a differentiated planetary parent body. In *44th Lunar and Planetary Science Conference*.

Ito E., Kubo A., Katsura T. & Walter M. (2004) Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143-144**, 397–406.

Jabeen I., Ali A., Banerjee N.R., Osinski G.R. & Ralew S.D. (2014) Oxygen isotopes compositions of mineral separates from NWA 7325 suggest a planetary (Mercury?) origin. In *45th Lunar and Planetary Science Conference*.

- Jacobson S.A. & Morbidelli A. (2014) Lunar and terrestrial planet formation in the Grand Tack scenario. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **372**.
- Jacquet E. (2012) Les solides du système solaire primitif : géochimie et dynamique.
- Jacquet E., Alard O. & Gounelle M. (2012) Chondrule trace element geochemistry at the mineral scale: Chondrule trace element geochemistry. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 1695–1714.
- Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H., Blum K., Cendales M., Dreibus G., Spettel B., Lorenz V. & Wanke H. (1979) The Abundances of Major, Minor and Trace Elements in the Earth's Mantle as Derived from Primitive Ultramafic Nodules. In pp. 610–612.
- Jana D. & Walker D. (1997) The influence of sulfur on partitioning of siderophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5255–5277.
- Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andrault D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A. & Jaupart C. (2010) The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 259–268.
- Javoy M., Pineau F. & Demaiffe D. (1984) Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire). *Geographical* **68**, 399–412.
- Jones J., Hart S. & Benjamin T. (1993) Experimental Partitioning Studies Near the Fe-FeS Eutectic, with an Emphasis on Elements Important to Iron Meteorite Chronologies (Pb, Ag, Pd, and Tl). *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 453–460.
- Joung M.K.R., Mac Low M.M. & Ebel D.S. (2004) Chondrule formation and protoplanetary disk heating by current sheets in nonideal magnetohydrodynamic turbulence. *Astrophys. J.* **606**, 532–541.

K

- Karner J.M., Papike J.J., Sutton S.R., Shearer C.K., Burger P., Kay G.M.C. and Le L. (2008) Valence state partitioning of V between pyroxene-melt : Effects of pyroxene and melt composition , and direct determination of V valence states by XANES . Application to Martian basalt QUE 94201 composition. *Meteorit. Planet. Sci.* **1285**, 1275–1285.
- Kavner A., Duffy T.S. & Shen G. (2001) Phase stability and density of FeS at high pressures and temperatures : implications for the interior structure of Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **185**, 25–33.
- Keil K. (2010) Enstatite achondrite meteorites (aubrites) and the histories of their asteroidal parent bodies. *Chemie der Erde - Geochemistry* **70**, 295–317.
- Kellogg L. H. (1999) Compositional Stratification in the Deep Mantle. *Science*. **283**, 1881–1884.
- Kilburn M.R. & Wood B.J. (1997) Metal – silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **152**, 139–148.
- Kimura K., Lewis R. S. & Anders E. (1974) Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts: implications for the abundance of siderophile elements on the Earth and Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 683–701.

- Kinoshita N., Paul M., Kashiv Y., Collon P., Deibel C.M., DiGiovine B., Greene J.P., Henderson D.J., Jiang C.L., Marley S.T., Nakanishi T., Pardo R.C., Rehm K.E., Robertson D., Scott R., Schmitt C., Tang X.D., Vondrasek R. & Yokoyama A. (2012) A Shorter ^{146}Sm Half-Life Measured and Implications for ^{146}Sm - ^{142}Nd Chronology in the Solar System. *Science* **335**, 1614–1617.
- Kiseeva E.S. & Wood B.J. (2013) A simple model for chalcophile element partitioning between sulphide and silicate liquids with geochemical applications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **383**, 68–81.
- Kleine T. & Rudge J F. (2011) Chronometry of Meteorites and the Formation of the Earth and Moon. *Elements* **7**, 41–46.
- Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Nimmo F., Mezger K., Palme H., Jacobsen S.B., Yin Q.-Z. & Halliday A. N. (2009) Hf–W chronology of the accretion & early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5150–5188.
- Koeberl C. (2006) Impact processes on the early Earth. *Elements* **2**, 211–216.
- Kokubo E. & Ida S. (2002) Formation of protoplanet systems and diversity of planetary systems. *Astrophys. J.* **581**, 666–680.
- Kokubo E. & Ida S. (1998) Oligarchic growth of protoplanets. *Icarus* **131**, 171–178.
- Krasinsky G.A., Pitjeva E.V., Vasilyev M.V. & Yagudina E.I. (2002) Hidden Mass in the Asteroid Belt. *Icarus* **158**, 98–105.
- Krot A.N. & Bizzarro M. (2009) Chronology of meteorites and the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4919–4921.
- Krot A.N., Keil K., Scott E.R.D., Goodrich C.A. & Weisberg M.K. (2007) Classification of Meteorites. In (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Pergamon, Oxford.
- Krot A.N., Nagashima K., Ciesla F.J., Meyer B.S., Hutcheon I.D., Davis A.M., Huss G.R. & Scott E.R.D. (2010) OXYGEN ISOTOPIC COMPOSITION OF THE SUN AND MEAN OXYGEN ISOTOPIC COMPOSITION OF THE PROTOSOLAR SILICATE DUST: EVIDENCE FROM REFRACTORY INCLUSIONS. *Astrophys. J.* **713**, 1159–1166.
- Kruijer T.S., Touboul M., Fischer-Gödde M., Bermingham K.R., Walker R.J. & Kleine T. (2014) Protracted core formation and rapid accretion of protoplanets. *Science* . **344**, 1150–1154.
- Kurat G. (1988) Primitive Meteorites - an Attempt Towards Unification. *Philos. Trans. R. Soc. A-Mathematical Phys. Eng. Sci.* **325**, 459.

L

- Labrosse S., Hernlund J. W. & Coltice N. (2007) A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature* **450**, 866–869.
- Larimer J. W. & Buseck P. R. (1974) Equilibration temperatures in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 471–477.

- Lauterbach S., McCammon C.A., van Aken P., Langenhorst F. & Seifert F. (2000) Mossbauer and ELNES spectroscopy of (Mg,Fe)(Si,Al)O-3 perovskite: a highly oxidised component of the lower mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **138**, 17–26.
- Lehner S.W., Petaev M.I., Zolotov M.Y. & Buseck P.R. (2013) Formation of niningerite by silicate sulfidation in EH3 enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **101**, 34–56.
- Leinhardt Z.M. & Richardson D.C. (2002) N-body simulations of planetesimal evolution: Effect of varying impactor mass ratio. *Icarus* **159**, 306–313.
- Libourel G., Krot a & Tissandier L. (2006) Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**, 232–240.
- Libourel G. & Krot A.N. (2007) Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **254**, 1–8.
- Liebske C., Corgne A., Frost D.J., Rubie D.C. & Wood B.J. (2005) Compositional effects on element partitioning between Mg-silicate perovskite and silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 113–128.
- Lodders K. (1996) An experimental and thoretical study of rare-earth-element partitionning between (FeS, CaS) and silicate and application to enstatite achondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 749–766.
- Lodders K. (2003) SOLAR SYSTEM ABUNDANCES AND CONDENSATION TEMPERATURES OF THE ELEMENT. *Astrophys. J.* **591**, 1220–1247.
- Longhi J. (1991) Complex magmatic processes on Mars: Inferences from the SNC Meteorites. *Proceeding Lunar Planet. Sci.* **21**, 695–709.

----- M - N -----

- Malavergne V., Siebert J., Guyot F., Gutron L., Combes R. & Hammouda T. (2004) Si in the core ? New high-pressure and high-temperature experimental data. **68**, 4201–4211.
- Malavergne V., Tarrida M., Combes R., Bureau H., Jones J. & Schwandt C. (2007) New high-pressure and high-temperature metal/silicate partitioning of U and Pb: Implications for the cores of the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2637–2655.
- Mallmann G. & O'Neill H.S.C. (2009) The Crystal/Melt Partitioning of V during Mantle Melting as a Function of Oxygen Fugacity Compared with some other Elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *J. Petrol.* **50**, 1765–1794
- Mann U., Frost D.J. & Rubie D.C. (2009) Evidence for high-pressure core-mantle differentiation from the metal – silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 7360–7386.
- Marrocchi Y. & Libourel G. (2013) Sulfur and sulfides in chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **119**, 117–136.
- Marty B. (2012) The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **313–314**, 56–66.

- Mason B. (1966) The enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 23–39.
- McCammon C. (2005) Geochemistry. The paradox of mantle redox. *Science* **308** 807–8.
- McCammon C.A. (2005) Mantle Oxidation State and Oxygen Fugacity: Constraints on Mantle Chemistry, Structure, and Dynamics. In (eds. R. D. Van Der Hilst, J. D. Bass, Jantas, and J. Trampert). American Geophysical Union.
- McCoy T.J., Dickinson T.L. & Lofgren G. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical and phase relations view of melting and melt migration. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 735–746.
- McCoy T.J., Mittlefehldt D.W. & Wilson L. (2006) Asteroid differentiation. *Meteorites early Sol. Syst. II* **1**, 733–745.
- McDonough W.F. & Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- McKeegan K.D., Kallio A.P.A., Heber V.S., Jarzebinski G., Mao P.H., Coath C.D., Kunihiro T., Wiens R.C., Nordholt J.E., Moses R.W., Reisenfeld D.B., Jurewicz A.J.G. & Burnett D.S. (2011) The Oxygen Isotopic Composition of the Sun Inferred from Captured Solar Wind. *Science* . **332** 1528–1532.
- Meisel T., Walker R. & Morgan J. (1996) The osmium isotopic composition of the Earth’s primitive upper mantle. *Nature* **383**, 515–520.
- Mendybaev R.A., Beckett J.R., Stopler E. & Grossman L. (1998) Measurement of oxygen fugacities under reducing conditions: Non-Nernstian behavior of Y₂O₃ -doped zirconia oxygen sensors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3131–3139.
- Minarik W.G., Ryerson F.J. & Watson E.B. (1996) Textural entrapment of core-forming melts. *Science* **272**, 530–533.
- Mittlefehldt D.W., McCoy T.J., Goodrich C.A. & Kracher A. (1998) Non-chondritic meteorites from asteroidal bodies. In (ed. J. J. Papike). Mineralogical Soc Amer, Chantilly.
- Miyajima N., Langenhorst F., Frost D J. & Yagi T. (2004) Electron channelling spectroscopy of iron in majoritic garnet and silicate perovskite using a transmission electron microscope. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143-144**, 601–609.
- Morard G. & Katsura T. (2010) Pressure–temperature cartography of Fe–S–Si immiscible system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3659–3667.
- Morbidelli A., Levison H.F., Tsiganis K. & Gomes R. (2005) Chaotic capture of Jupiter’s Trojan asteroids in the early Solar System. *Nature* **435**, 462–465.
- Morbidelli A., Lunine J.I., O’Brien D.P., Raymond S.N. & Walsh K.J. (2012) Building Terrestrial Planets ed. R. Jeanloz. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci. Vol 40* **40**, 251–275.
- Münker, C., Fonseca, R.O.C., & Schultz, T. (2013). An extraterrestrial cause for the Silicate Earth’s Nb paradox ? *Goldschmidt Conference Abstract*.
- Münker C., Pfänder J.A., Weyer S., Büchl A., Kleine T. & Mezger K. (2003) Evolution of planetary cores and the Earth-Moon system from Nb/Ta systematics. *Science* **301** 84–7.

- Mukasa S.B., Blatter D.L. & Andronikov A.V. (2007) Mantle peridotite xenoliths in andesite lava at El Peñon, central Mexican Volcanic Belt: Isotopic and trace element evidence for melting and metasomatism in the mantle wedge beneath an active arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* **260**, 37–55.
- Nebel O., van Westrenen W., Vroon P.Z., Wille M. & Raith M.M. (2010) Deep mantle storage of the Earth's missing niobium in late-stage residual melts from a magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4392–4404.
- Nomura R., Ozawa H., Tateno S., Hirose K., Hernlund J., Muto S., Ishii H. & Hiraoka N. (2011) Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle. *Nature* **473**, 199–202.

O - P - Q

- Ohtani E., Kawabe I., Moriyama J. & Nagat Y. (1989) Partitioning of elements between majorite garnet and melt and implications for petrogenesis of komatite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **103**, 263–269.
- O'Neill H.S.C. (1991) The origin of the moon and the early history of the earth—A chemical model. Part 2: The earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1159–1172.
- O'Neill H.S.C. & Palme H. (2008) Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **366**, 4205–38.
- Ozima M., Korenaga J. & Yin Q.-Z. (2012) At the time of the Earth's birth. In Cambridge University Press.
- Pack A., Shelley J.M.G. & Palme H. (2004) Chondrules with Peculiar REE Patterns: Implications for Solar Nebular Condensation at High C/O. *Science* . **303**, 997–1000.
- Palme H. (2004) Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. In *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland & K.K. Turekian). Pergamon, Oxford.
- Palme H. & Jones A. (2003) Solar System Abundances of the Elements. In *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland & K.K. Turekian). Pergamon, Oxford.
- Papike J.J., Karner J.M. & Shearer C.K. (2004) Comparative planetary mineralogy: $V/(Cr + Al)$ systematics in chromite as an indicator of relative oxygen fugacity. *Am. Mineral.* **89**, 1557–1560.
- Papike J.J., Spilde M. N., Fowler G.W., Layne G.D. & Shearer C.K. (1995) The Lodran primitive achondrite: petrogenetic insights from electron and ion microprobe analysis of olivine and orthopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3061–3070.
- Piermarini G. & Block S. (1975) Ultrahigh Pressure Diamond-Anvil Cell and Several Semiconductor Phase-Transition Pressures in Relation to Fixed-Point Pressure Scale. *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 973–979.
- Poppe T. & Schrapler R. (2005) Further experiments on collisional tribocharging of cosmic grains. *Astron. Astrophys.* **438**, 1–9.

Pringle E.A., Savage P.S., Badro J., Barrat J. & Moynier F. (2013) Redox state during core formation on asteroid 4-Vesta. *Earth Planet. Sci. Lett.* **373**, 75–82.

R

Remusat L., Guan Y., Wang Y. & Eiler J. M. (2010) ACCRETION AND PRESERVATION OF D-RICH ORGANIC PARTICLES IN CARBONACEOUS CHONDRITES: EVIDENCE FOR IMPORTANT TRANSPORT IN THE EARLY SOLAR SYSTEM NEBULA. *Astrophys. J.* **713**, 1048–1058.

Reufer A., Meier M.M.M., Benz W. & Wieler R. (2012) A hit-and-run giant impact scenario. *Icarus* **221**, 296–299.

Ricolleau A., Fei Y., Corgne A., Siebert J. & Badro J. (2011) Oxygen and silicon contents of Earth's core from high pressure metal–silicate partitioning experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **310**, 409–421.

Righter K. (2011) Prediction of metal–silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal–silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304**, 158–167.

Righter K., Drake M.J. & Scott E.R.D. (2006) Compositional relationships between meteorites & terrestrial planets. *Meteorites early Sol. Syst. II* **943**, 803–828.

Righter K. & Ghiorso M.S. (2012) Redox systematics of a magma ocean with variable pressure–temperature gradients and composition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*

Rizo H., Boyet M., Blichert-Toft J., O'Neil J., Rosing M.T. & Paquette J.-L. (2012) The elusive Hadean enriched reservoir revealed by Nd-142 deficits in Isua Archaean rocks. *Nature* **491**, 96–109.

Rizo H., Boyet M., Blichert-Toft J. & Rosing M. (2011) Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **312**, 267–279.

Robie R.A. & Hemmingway B.S. (1995) *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and 1 Bar Pressure and at Higher Temperatures*. U.S. Geological Survey Bulletin.

Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S. & Kuzmin D.V. (2007) Metal saturation in the upper mantle. *Nature* **449**, 456–458.

Rose-Weston L., Brenan J.M., Fei Y., Secco R.A. & Frost D.J. (2009) Effect of pressure, temperature, and oxygen fugacity on the metal–silicate partitioning of Te, Se, and S: Implications for earth differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4598–4615.

Rubie D.C., Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Nimmo F., Tsuno K., Kegler P., Holzheid A. & Palme H. (2011) Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **301**, 31–42.

Rubie D.C., Gessmann C.K. & Frost D.J. (2004) Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars. *Nature* **429**, 58–61.

- Rubin A. (1989) Size-Frequency Distributions of Chondrules in Co3 Chondrites. *Meteoritics* **24**, 179–189.
- Rubin A.E. (1983) Impact Melt-Rocks clasts in the Hvittis enstatite Chondrite Breccia: Implications for a genetic relationship between EL chondrites and Aubrites. *J. Geophys. Res.* **88**, B293–B300.
- Rudnick R., Barth M., Horn I. & McDonough W. (2000) Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. *Science* **287**, 278–81.
- Rudnick R.L. & Gao S. (2003) Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry* **3**, 1–64.
- Ruzicka A. (2012) Chondrule formation by repeated evaporative melting and condensation in collisional debris clouds around planetesimals: Chondrule formation in collisional debris clouds. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 2218–2236..

----- S -----

- Salters V.J.M. & Shimizu N. (1988) World-wide occurrence of HFSE-depleted mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2177–2182.
- Salters V.J.M. & Stracke A. (2004) Composition of the depleted mantle. *Geochem. Geophys. Geosy.* **5**.
- Savage P.S. & Moynier F. (2013) Silicon isotopic variation in enstatite meteorites: Clues to their origin and Earth-forming material. *Earth Planet. Sci. Lett.* **361**, 487–496.
- Schönbächler M., Carlson R.W., Horan M.F., Mock T.D. & Hauri E.H. (2010) Heterogeneous Accretion and the Moderately Volatile Element Budget of Earth. *Science* **328**, 884–887.
- Scott E.R.D. & Krot A.N. (2007) Chondrites and Their Components. In *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland & K.K. Turekian). Pergamon, Oxford.
- Shaw D.M. (1970) Trace element fractionation during anatexis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 237–243.
- Shu F. H., Shang H., Gounelle M., Glassgold A.E. & Lee T. (2001) The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *Astrophys. J.* **548**, 1029–1050.
- Siebert J. (2005) Diamond formation in metal – carbonate interactions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **229**, 205–216.
- Siebert J., Badro J., Antonangeli D. & Ryerson F.J. (2013) Terrestrial accretion under oxidizing conditions. *Science* **339**, 1194–7.
- Siebert J., Corgne A. & Ryerson F.J. (2011) Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth’s core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1451–1489.
- Simon J.I., Young E.D., Russell S.S., Tonui E K., Dyl K.A. & Manning C. E. (2005) A short timescale for changing oxygen fugacity in the solar nebula revealed by high-resolution ²⁶Al–²⁶Mg dating of CAI rims. *Earth Planet. Sci. Lett.* **238**, 272–283.

- Simon S.B., Sutton S.R. & Grossman L. (2007) Valence of titanium vanadium in pyroxene in refractory inclusion interiors and rims. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3098–3118.
- Sivasubramanian K., Raju S. & Mohandas E. (2001) Estimating enthalpy and bulk modulus from thermal expansion data D a case study with Al₂O₃ and SiC. **21**, 1229–1235.
- Snelling A.A. (2014) Radioisotope Dating of Meteorites II: The Ordinary and Enstatite Chondrites. *Answers Reaserch J.* **7**, 239–296.
- Stachel T., Brey G.P. & Harris J.W. (2005) Inclusions in Sublithospheric Diamonds: Glimpses of Deep Earth. *Elements* **1**, 73–78.
- Stracke A., Palme H., Gellissen M., Münker C., Kleine T., Birbaum K., Günther D., Bourdon B. & Zipfel J. (2012) Refractory element fractionation in the Allende meteorite: Implications for solar nebula condensation and the chondritic composition of planetary bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **85**, 114–141.

----- T - U - V -----

- Taylor G.J. & Norman M.D. (1992) Evidence for magma oceans on asteroids, the moon, and Earth.
- Terasaki H., Frost D.J., Rubie D. C. & Langenhorst F. (2007) Interconnectivity of Fe–O–S liquid in polycrystalline silicate perovskite at lower mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Inter.* **161**, 170–176.
- Terasaki H., Frost D. J., Rubie D. C. & Langenhorst F. (2008) Percolative core formation in planetesimals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 132–137.
- Throop H. B. & Bally J. (2005) Can photoevaporation trigger planetesimal formation? *Astrophys. J.* **623**, L149–L152.
- Trieloff M., Jessberger E.K., Herrwerth I., Hopp J., Fiéni C., Ghélis M., Bourot-Denise M. & Pellas P. (2003) Structure and thermal history of the H-chondrite parent asteroid revealed by thermochronometry. *Nature* **422**, 502–506.
- Trinquier A., Birck J.-L. & Allegre C. J. (2007) Widespread Cr-54 heterogeneity in the inner solar system. *Astrophys. J.* **655**, 1179–1185.
- Trinquier A., Elliott T., Ulfbeck D., Coath C., Krot A.N. & Bizzarro M. (2009) Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science* **324**, 374–6.
- Trinquier A., Elliott T., Ulfbeck D., Coath C., Krot A. N. & Bizzarro M. (2009) Origin of Nucleosynthetic Isotope Heterogeneity in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* . **324**, 374–376.
- Tsiganis K., Gomes R., Morbidelli A. & Levison H. F. (2005) Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System. *Nature* **435**, 459–461.
- Urey H.C. (1955) THE COSMIC ABUNDANCES OF POTASSIUM, URANIUM, AND THORIUM AND THE HEAT BALANCES OF THE EARTH, THE MOON, AND MARS. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **41**, 127–144.

Varela M.E., Kurat G. & Zinner E. (2006) The primary liquid condensation model and the origin of barred olivine chondrules. *Icarus* **184**, 344–364.

----- W -----

Wade J. & Wood B.J. (2001) The Earth’s “missing” niobium may be in the core. *Nature* **409**, 75–8.

Wade J. & Wood B.J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 78–95.

Walsh K. J. & Morbidelli A. (2011) The effect of an early planetesimal-driven migration of the giant planets on terrestrial planet formation. *Astron. Astrophys.* **526**, A126.

Walsh K.J., Morbidelli A., Raymond S.N., O’Brien D.P. & Mandell A.M. (2011) A low mass for Mars from Jupiter’s early gas-driven migration. *Nature* **475**, 206–209.

Walsh K.J., Morbidelli A., Raymond S.N., O’Brien D.P. & Mandell A.M. (2012) Populating the asteroid belt from two parent source regions due to the migration of giant planets-“The Grand Tack”. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 1941–1947.

Walter M.J., Nakamura E., Tronnes R.G. & Frost D.J. (2004) Experimental constraints on crystallization differentiation in a deep magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4267–4284.

Walter M.J. & Tronnes R.G. (2004) Early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **225**, 253–269.

Wang H., Bell R.C., Iedema M.J., Tsekouras A.A. & Cowin J.P. (2005) Sticky Ice Grains Aid Planet Formation: Unusual Properties of Cryogenic Water Ice. *Astrophys. J.* **620**, 1027.

Wang Z. & Becker H. (2013) Ratios of S, Se and Te in the silicate Earth require a volatile-rich late veneer. *Nature* **499**, 328–331.

Warren P.H. (2011) Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **311**, 93–100.

Warren P.H. (1985) The Magma Ocean Concept and Lunar Evolution. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **13**, 201–240.

Wasson J.T. & Chou C.-L. (1974) Fractionation of Moderately Volatile Elements in Ordinary Chondrites. *Meteoritics* **9**, 69–84.

Weidenschilling S. (1977) Distribution of Mass Planetary System and Solar Nebula. *Astrophys. Space Sci.* **51**, 153–158.

Weisberg M.K. & Kimura M. (2012) The unequilibrated enstatite chondrites. *Chemie der Erde - Geochemistry* **2**.

Wendel J. (2014) Mineral Named After Nobel Physicist. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* **95**, 195–195.

- Wheeler K.T., Walker D., Fei Y., Minarik W.G. & McDonough W.F. (2006) Experimental partitioning of uranium between liquid iron sulfide and liquid silicate: Implications for radioactivity in the Earth's core. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1537–1547.
- Wiegert P., Balam D., Moss A., Veillet C., Connors M. & Shelton I. (2007) Evidence for a Color Dependence in the Size Distribution of Main-Belt Asteroids. *Astron. J.* **133**, 1609.
- Willbold M., Elliott T. & Moorbath S. (2011) The tungsten isotopic composition of the Earth's mantle before the terminal bombardment. *Nature* **477**, 195–U91.
- Williams R.J. (1971) Equilibrium temperatures, pressures, and oxygen fugacities of the equilibrated chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 407–411.
- Wood B.J. & Blundy J.D. (1997) A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contrib. Mineral. Petrol.* **129**, 166–181.
- Wood B.J. & Halliday A. N. (2005) Cooling of the Earth and core formation after the giant impact. *Nature* **437**, 1345–8.
- Wood B.J., Kiseeva E.S. & Matzen A.K. (2013) Garnet in the Earth's Mantle. *Elements* **9**, 421–426.
- Wood B.J., Wade J. & Kilburn M.R. (2009) Core formation and the oxidation state of the Earth : Additional constraints from Nb , V and Cr partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1415–1426.
- Wood B.J., Walter M. J. & Wade J. (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825–833.
- Wood J.A. (1996) Processing of chondritic and planetary material in spiral density waves in the nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 641–645.
- Wurm G. & Krauss O. (2006) Concentration and sorting of chondrules and CAIs in the late Solar Nebula. *Icarus* **180**, 487–495.

----- X - Y - Z -----

- Yin Q.-Z. (2004) From Dust to Planets: The Tale Told by MOderately Volatile Element Depletion (MOVED).
- Yoshino T., Walter M.J. & Katsura T. (2003) Core formation in planetesimals triggered by permeable flow. *Nature* **422**, 154–157.
- Young E.D., Kuramoto K., Marcus R.A., Yurimoto H. & Jacobsen S.B. (2008) Mass-independent oxygen isotope variation in the solar nebula. In (eds. G. J. MacPherson, D. W. Mittlefehldt, J. H. Jones, & S. B. Simon). Mineralogical Soc Amer, Chantilly. pp. 187–218.
- Zhang J., Dauphas N., Davis A.M., Leya I. & Fedkin A. (2012) The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nat. Geosci.* **5**, 251–255.

- Zhang L., Meng Y., Yang W., Wang L., Mao W.L., Zeng Q.-S., Jeong J. S., Wagner A.J., Mkhoyan K.A., Liu W., Xu R. & Mao H.-K. (2014) Disproportionation of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite in Earth's deep lower mantle. *Science* **344**, 877–882.
- Zipfel J., Palme I.H., Kennedy A.K. & Hutcheon I.D. (1995) Chemical composition and origin of the Acapulco meteorite. **59**, 3607–3627.

SUPERCHONDRITIC SM/ND RATIO OF THE EARTH: IMPACT OF
EARTH'S CORE FORMATION. ARTICLE ACCEPTE POUR PUBLICATION DANS *EARTH
AND PLANETARY SCIENCE LETTERS*.

Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth:

Impact of Earth's core formation

M.A. Bouhifd^{1*}, M. Boyet¹, C. Cartier¹, T. Hammouda¹, N. Bolfan-Casanova¹,
J.L. Devidal¹ and D. Andrault¹

¹Laboratoire Magmas et Volcans, CNRS UMR 6524, Université Blaise Pascal, OPGC-IRD

5 Rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France

*Corresponding author: A.Bouhifd@opgc.univ-bpclermont.fr

Abstract

This study investigates the impact of Earth's core formation on the metal-silicate partitioning of Sm and Nd, two rare-earth elements assumed to be strictly lithophile although they are widely carried by the sulphide phases in reducing material (*e.g.* enstatite chondrites). The partition coefficients of Sm and Nd (D_{Sm} and D_{Nd}) between molten CI and EH chondrites model compositions and various Fe-rich alloys (in the Fe-Ni-C-Si-S system) have been determined in a multi-anvil between 3 and 26 GPa at various temperatures between 2073 and 2440 K, and at an oxygen fugacity ranging from 1 to 5 log units below the iron-wüstite (IW) buffer. The chemical compositions of the run products and trace concentrations in Sm and Nd elements were determined using electron microprobe and laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry. Our results demonstrate the non-fractionation of Sm and Nd during the segregation of the metallic phases: the initial Sm/Nd ratio of about 1 in the starting materials yields precisely the same ratio in the recovered silicate phases after the equilibration with the metal phases at all

conditions investigated in this study. In addition, D_{Sm} and D_{Nd} values range between 10^{-3} and 10^{-5} representing a low solubility in the metal. An increase of the partition coefficients is observed with decreasing the oxygen fugacity, or with an increase of S content of the metallic phase at constant oxygen fugacity. Thus, based on the actual Sm and Nd concentrations in the bulk Earth, the core should contain less than 0.4 ppb for Sm and less than 1 ppb for Nd. These estimates are three orders of magnitude less than what would be required to explain the reported ^{142}Nd excess in terrestrial samples relative to the mean chondritic value, using the core as a Sm-Nd complementary reservoir. In other words, the core formation processes cannot be responsible for the increase of the Sm/Nd ratio in the mantle early in Earth history.

1. Introduction

The earliest history of the Earth was marked by core formation that the tungsten model ages range from 30 to 100 Ma after the beginning of solar system accretion (*e.g.* Kleine *et al.*, 2009, for a review). As the Earth's core segregated from the silicate mantle, a significant fraction of the moderately siderophile elements entered the metal phase yielding their depletions in the Earth's mantle (*e.g.* Bouhifd and Jephcoat, 2003, 2011; Chabot *et al.*, 2005; Mann *et al.*, 2009; Righter, 2011; Siebert *et al.*, 2012; Wade and Wood, 2005; Wood *et al.*, 2006). In contrast, the refractory lithophile elements such as rare-earth elements (REE) are present in the same proportions in the silicate portion of the Earth as in the undifferentiated chondritic meteorites.

However, neodymium isotopic measurements for the chondritic meteorites show that their $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio is lower than that of most terrestrial rocks (Boyet and Carlson, 2005; Carlson *et al.*, 2007; Gannoun *et al.*, 2011*a*). The difference in $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ between Earth and chondrites could be explained by the early segregation of a depleted mantle reservoir (EDR) with a Sm/Nd ratios 6% higher than in chondrites that arose within the first 30 million years following accretion (*e.g.* Boyet and Carlson, 2005; Carlson and Boyet, 2008; Caro and Bourdon, 2010). The message coming from the ^{146}Sm - ^{142}Nd systematics is complicated by the fact that isotopic variability can reflect different mixtures of various stellar contributions to the Solar nebula. Carbonaceous (CC), ordinary (OC) and enstatite chondrites (EC) have different $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios ranging from -35 ± 15 ppm (CC) to -10 ± 12 ppm (EC). Ordinary chondrites are commonly used as the terrestrial reference because in this group no nucleosynthetic anomaly has been measured on either Nd or Sm stable isotopes outside the analytical precision, whereas, carbonaceous chondrites present large deficits in ^{144}Sm relative to terrestrial samples (Andreasen and Sharma, 2006; Carlson *et al.*, 2007) and small excesses have been reported in a few enstatite chondrites (Gannoun *et al.*, 2011*a*). Ordinary chondrites present a deficit in ^{142}Nd of ~ -20 ppm relative to modern terrestrial samples (average = -19 ± 5 ppm) that is similar to that measured in achondrites from both eucrites

and angrites groups (considering only samples characterized by chondritic Sm/Nd ratios) (see Carlson et al., 2014). All modern terrestrial samples are required to come from a reservoir depleted in incompatible elements that has been called EDR (Early Depleted mantle, Boyet and Carlson, 2005) or SCHEM (Super-Chondritic Earth Model, Caro and Bourdon, 2010). It is thus evident that an enriched Hadean reservoir has to exist, unless the bulk Earth accreted with a Sm/Nd ratio that was higher than the chondrite average as suggested in the collisional-erosion model by O'Neill and Palme (2008).

To explain the observed superchondritic Sm-Nd ratio of the Earth, Andreasen *et al.* (2008) have suggested that the complementary enriched Hadean reservoir might be the Earth's core since the REE are not strictly lithophiles in reducing conditions. The only experimental data available concern the Sm and Nd partitioning between molten FeS and silicate liquid (*e.g.* Lodders, 1996): $D_{\text{Sm}} = 0.19$ and $D_{\text{Nd}} = 0.32$ (where $D_{\text{Sm or Nd}} = \text{wt\% Sm or Nd in Fe-rich alloy} / \text{wt\% Sm or Nd in silicate melt}$). These values suggest that Nd may have a preference for the metal relative to Sm, which would make the core a possible super-chondritic ^{142}Nd reservoir, even though the partitioning data of Sm and Nd appear in fact similar within the uncertainties of Lodders's experiments. In addition, these experiments were performed in presence of high concentrations ($> 35 \text{ wt\%}$) of sulphur which is well above the likely range of S concentrations during Earth's core formation. Therefore, it remains ambiguous that the Earth's core has played an active role in the observed ^{142}Nd anomalies in the actual Earth's mantle.

In this contribution, we report new multi-anvil experiments performed at various pressures between 3 and 26 GPa, temperatures between 2073 and 2440 K, and f_{O_2} between 5 (IW-5) and 1 (IW-1) log units below the iron-wüstite buffer. The main goal is to determine the fractionation of Sm and Nd between the molten silicate and the metallic liquid in conditions relevant to the Earth's core formation. We used metallic phases in the Fe-C-Ni-Si-S system and silicate phases of model CI and EC (EL6 sample Hvittis) chondritic compositions.

2. Experimental methods

2.1. Starting materials

Silicate starting material consists of two chondrite compositions. CI-chondrite model composition contains the proportions of SiO₂, Al₂O₃, MgO and CaO to be that of C1-chondrites (49.6 wt% SiO₂, 35.1 wt% MgO, 8.5 wt% FeO 8.5, 3.5 wt% Al₂O₃, and 3.3 wt% CaO). The enstatite chondrite corresponds to the EL6 sample Hvittis (42.1 wt% SiO₂, 25.5 wt% MgO, 1.3 wt% Al₂O₃, 0.9 wt% CaO, 0.5 wt% Na₂O and 0.05 wt% K₂O) (*e.g.* Rubin, 1983; Wasson and Kallemeyn, 1988). The same CI and EC compositions were used to determine the solidus and liquidus of a chondritic mantle up to 140 GPa (Andrault *et al.*, 2011), the metal-silicate partitioning coefficients of helium (Bouhifd *et al.*, 2013*b*) and the effect of oxygen fugacity on the metal-silicate partitioning of Nb and Ta (Cartier *et al.*, 2014).

Sm and Nd were added at various concentrations ranging from ~200 ppm to ~ 4000 ppm each as AAS standard solutions to the silicate mixture. This mixture was then denitrified in air at ~1100 K for 4 hours. Then, we added to this mixture various amounts of Fe-rich alloys (in the Fe-Ni-C-Si-S system) at 50:50 proportions. For example, to study the effect of S on metal-silicate partitioning of Sm and Nd we varied the S content of the metallic phase from 0 to 35 wt%. In our experiments, the control of the f_{O_2} between ~IW-2 to ~IW-5 was performed by addition of metallic Si to the starting material. It resulted in the reduction of the FeO present in the silicate phase for the CI-like starting material from about 6.5 wt% to ~0.2 wt% in some run-products. Each mixture was mixed and ground under ethanol, before drying at around 400 K for at least 24 hours.

2.2. High-Pressure and High-Temperature partitioning experiments

High-pressure and high-temperature experiments were carried out using multi-anvil press at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV), Clermont-Ferrand, France. Experiments at 26 GPa were performed using the 1500-tonne (1500T) multi-anvil press, and for lower pressures the experiments were performed using the 1000-tonne (1000T). Experimental conditions and pressure calibrations were similar to those described previously for the 1000T by Hammouda (2003) and for the 1500T by Boujibar et al. (2014). The pressure assembly consisted of Cr-doped MgO octahedron (18, 14 or 10 mm edge length, depending on the target pressure) compressed between pyrophyllite gaskets by 32 mm tungsten carbide anvils with truncation edge lengths of 11, 8 and 4 mm, respectively. The sample was contained alternatively in graphite or MgO single crystal capsules in order to test the influence of the capsule type on the measured partition coefficients of Sm and Nd. The assembled octahedra were dried in an oven at 500 K overnight before each experiment. The samples were first compressed to the desired pressure at room temperature, with an uncertainty of ~ 0.5 GPa, and then heated to the target temperature for durations of 1 or 2 minutes. These durations are sufficient to achieve equilibrium between silicate and metallic liquids (Thibault and Walter, 1995; Li and Agee, 2001; Bouhifd et al., 2007). High temperatures were provided by a LaCrO_3 heater and monitored with a thin axial $\text{W}_5\text{Re}/\text{W}_{26}\text{Re}$ thermocouple whose junction was in direct contact with the top of the capsule. No pressure correction was made for the emf of the thermocouple, which yields an uncertainty of ± 100 K. Samples were quenched at a rate of approximately 800 K/s by shutting off the power. After the completion of each experiment, the entire sample (run-product + capsule) was mounted in epoxy, polished and carbon coated for the chemical analyses.

2.3. Analytical Methods

2.3.1. Electron Microprobe

Major and minor elements contents in the metal and silicate phases were analysed with a CAMECA sx100 electron microprobe with a 20 kV accelerating voltage in all cases. Wollastonite was used as standard for Si and Ca, and MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ and ZnS for Mg, Al, Fe and S, respectively. To analyse Sm and Nd we used four rare earth element microprobe standards REE1, REE2, REE3, and REE4, as described by Drake and Weill (1972). The elements analyses in the silicate phase were performed at 50 nA with a 10-20 µm defocused beam, counting times on the peak ranging from 5 to 80 s depending on element concentrations and detection limit requirement. For the metal phases, we used a beam defocused to 10-20 µm and alternatively two different beam currents of 15 nA for the major elements (Fe, Ni and Si) and 150 nA for the trace elements, with a counting times ranging from 5 to 60 s. Pure Ni, Si and Fe metals were used as standards. The detection limit in the metallic and silicate phases was ~700 ppm for neodymium and samarium.

2.3.2. Laser Ablation ICP-MS

To analyse the minor and trace elements, we used a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS, Agilent 7500-cs, Agilent Technologies) coupled with a 193 nm ArF excimer type laser (Resonetics M-50). The analytical performance of this system for large volume press samples was described by Hammouda *et al.* (2010). The laser was fired at a repetition rate of 3 Hz with 8 mJ output energy beam, with a spot size of 15 to 44 µm. Ablation duration was usually about 80 s (Blank count rates were measured for 20 s prior to 60 s of ablation) and was done under pure He flow. The analyte was carried to the ICP torch by a gas mixture wherein N₂ + Ar were added to He. Reference material glass NIST SRM 610 was used for external calibration (Gagnon *et al.*, 2008), and ²⁹Si, ⁵⁷Fe and ⁶⁰Ni were used as internal standards. The NIST 612 and BCR2-G reference glasses were analyzed as external standards. We

reported in Table A1 (Appendix) the average values for the standard glass BCR-2G (ppm) measured at our laboratory for 2012 and 2013, as well as the ratio of values of 2012/2011 and 2013/2011. The average of LA-ICP-MS analyses performed in our laboratory for BCR-2G in 2011 is reported in Sigmarsson *et al.* (2013). All data were processed using the GLITTER software package (Achterberg *et al.*, 2001). Detection limits calculated for Sm and Nd were always lower than 1 ppm.

3. Experimental Results

Experimental conditions, chemical compositions of the run products and the resulting partition coefficients for Sm and Nd are presented in Tables 1a-c. Typical run product contains essentially two phases: the silicate and the Fe-rich alloy phases (Figure 1). The sample microstructures evidence that both silicate and metal phases have been fully molten during the experiment at the high pressure and temperature. Different criteria confirm the achievement of the thermodynamical equilibrium in the experimental charges: (i) for all experiments (unless immiscibility is observed in the quenched metallic phase), the metal composition is similar for all metal blobs embedded in the silicate matrix. (ii) Multiple analyses in the silicate phases also show very good homogeneity. (iii) Good agreement is found for the metal-silicate partitioning of Ni (used here as a reference element), between the present experiments and those determined by Thibault and Walter (1995) using the multi-anvil technique or by Bouhifd and Jephcoat (2003) using the laser heated diamond anvil cell. (iv) Finally, diffusivities of all elements in both metal and silicate liquids at high pressure and high temperature point to fast homogenization of the samples in multi-anvil experiments (*e.g.* Thibault and Walter, 1995).

A critical parameter during metal-silicate partitioning experiments using multi-anvil technique is the nature of the capsule, because no material can be completely inert to both silicate

and metal liquids. To determine the effect of capsules on D_{Sm} and D_{Nd} , we performed experiments for which the only difference was the capsule material: MgO single-crystal or graphite capsules. Using graphite capsules, we usually observe low analytical totals for the metallic phases, between 93 and 98 wt% (Table 1a), which points out significant amounts of C dissolved in the metal. Still, for the range of P-T conditions performed of this study, we observed only negligible effect of the capsule material on D_{Sm} and D_{Nd} (similar behaviour was observed for the metal-silicate partition coefficients of another lithophile element: uranium -- Bouhifd et al., 2013a). Finally, our experimental results point out that the concentration of Sm and Nd (that was varied from ~ 200 to 4000 ppm) in the starting materials has no effect on the resulting D_{Sm} and D_{Nd} .

3.1. Sm/Nd ratio in the silicate phase

It is well known that strong variations in the metal-silicate partitioning coefficients can be observed by varying the oxygen fugacity. Also, the variation with the f_{O_2} of the solubility of any cation in silicate liquid informs on its electronic charge in the silicate melt. Metal-silicate partitioning of an element M with a valence n follows the equation:



On the other hand, the f_{O_2} in our experiments can be estimated relative to the IW (Iron-Wüstite) equilibrium, from the activities of Fe and FeO in the metal and silicate following the relation:

$$\log f_{\text{O}_2}(\Delta \text{IW}) = 2 \times \log \left(\frac{a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{a_{\text{Fe}}^{\text{met}}} \right) \quad (2)$$

where $a_{\text{FeO}}^{\text{sil}} = \gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}} \times X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ and $a_{\text{Fe}}^{\text{met}} = \gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}} \times X_{\text{Fe}}^{\text{met}}$ represent the activity of FeO in the silicate liquid and Fe in the metal phase, respectively. $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ and $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}}$ represent the activity coefficients of FeO in the silicate liquid and Fe in the metallic phase, respectively. The molar fractions of FeO in the silicate liquid ($X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$) and the molar fractions of Fe in the metallic phase ($X_{\text{Fe}}^{\text{met}}$) are analysed on the recovered charges.

We calculated the activity coefficient of Fe in Fe-rich alloys based on the interaction parameters (*e.g.* Ma, 2001; Wade and Wood 2005) (the reader may be referred to an online metal activity calculator implemented at Oxford University – Dept of Earth Sciences by B.J. Wood group – *e.g.* Wood et al. 2014; <http://www.earth.ox.ac.uk/~expet/metalact/>). We also used an activity coefficient of FeO in silicate liquid $\gamma_{FeO}^{sil} = 1.5 \pm 0.5$ derived from studies at 1 bar by O'Neill and Eggins (2002) and Holzheid et al. (1997), assuming no pressure effect on the activity coefficients in silicate melts (Toplis, 2005).

For the S-free system, the $\log D_{Sm}$ and $\log D_{Nd}$ versus $\log f_{O_2}$ of our experiments is consistent with Sm and Nd being dissolved in the silicate melt as Sm^{3+} and Nd^{3+} in the range IW-5 to IW-1 of oxygen fugacity (Figure 2). Another major observation is the same behaviour of Sm and Nd, and therefore their non-fractionation by metal-silicate equilibrium, for both the EL6 and CI-model compositions (Tables 1a-c). The S-content and the f_{O_2} appear to be the two dominant parameters, controlling the magnitude of the metal-silicate partition coefficients of Sm and Nd. For instance, at an oxygen fugacity of IW-5, both D_{Sm} and D_{Nd} values are $\sim 10^{-3}$, compared to $\sim 10^{-5}$ found for an oxygen fugacity around IW-2 (Figure 2). The best fits for the variations with the f_{O_2} are:

$$\log D_{Nd} = -4.98(\pm 0.45) - 0.60(\pm 0.14) \times \log f_{O_2}(\Delta IW) \quad (3)$$

$$\log D_{Sm} = -4.96(\pm 0.44) - 0.61(\pm 0.14) \times \log f_{O_2}(\Delta IW) \quad (4)$$

The effect of S on D_{Sm} and D_{Nd} is analysed for our experiments performed at a constant f_{O_2} of $\sim IW-2$ (Figure 3). It appears that both D_{Nd} and D_{Sm} increase by one order of magnitude when the S content in the metallic phase is increased from 0 to ~ 35 wt%. The trends for both Sm and Nd are reproduced by a single fit, in which X_S (wt%) is the S content of the metallic phase:

$$\log D_{Nd \text{ or } Sm} = -4.1(\pm 0.2) + 0.033(\pm 0.011) \times X_S \text{ (wt\%)} \quad (5)$$

When corrected from the effects of the f_{O_2} and the S content of the metallic phase (the references are for S-free system and an f_{O_2} of about IW-2), all available D_{Sm} and D_{Nd} values converge to about 10^{-5} . This behaviour indicates a minor effect for P and T conditions performed in this work. Our experiments at $P = 26$ GPa ; $T \sim 2400$ K ; $f_{O_2} = IW-2$; X_S within 10 and 15 wt% confirm the lack of Sm and Nd fractionation between the silicate and the metal, and that D_{Nd} and D_{Sm} are $< 5 \times 10^{-3}$ and $< 2.7 \times 10^{-3}$ for $X_S = 10.45$ wt% and $X_S = 14.51$ wt%, respectively. These values, that are consistent with the low pressure trends, were obtained by calculating the ratio of the detection limit for Sm and Nd during the LA-ICP-MS analyses of the metal phases (which was ~ 1 ppm for both elements) by the measured concentrations in the silicate phases (see Table 1c).

Finally, the Sm/Nd ratios measured in the silicate phase are identical before and after the experiments (Figure 4). Accordingly, the core-mantle segregation in the context of the planetary accretion should not affect the Sm/Nd ratio in the silicate phase, for redox conditions covering various objects of the Solar system including those of the enstatite achondrites (aubrites).

4. Discussion

4.1. Geochemical arguments estimating Sm and Nd concentrations in the bulk Earth

To determine whether or not the Earth's core is the complementary reservoir for the early-depleted reservoir, we must first estimate the Sm and Nd contents of this reservoir. First of all, they depend on the total amounts of Sm and Nd on Earth, which are themselves directly connected to the nature of the building blocks of our planet. The ^{142}Nd excesses measured in all terrestrial samples relative to chondritic material suggest that these rocks come from a silicate reservoir depleted in incompatible elements characterized by a superchondritic Sm/Nd ratio (*e.g.* Boyet and Carlson, 2005). Modelling this peculiar terrestrial $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio requires a reservoir formed early in the solar system history, within the ^{146}Sm lifetime, with a difference of 20 ppm for the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio compared to the ordinary chondrites. Several authors propose that the Earth's isotope composition can be matched considering a mixture of chondritic material (Warren et al., 2011; Fitoussi and Bourdon, 2012). None of the combination falls close to the ^{142}Nd signature of terrestrial samples and considering a mixture of the 3 chondrite groups in equal proportion, the final $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ remains close to the ordinary chondrite value (about -20 ppm). Considering such a deficit, estimates for the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios of the accessible silicate Earth are in the range 0.2085-0.2010 depending on the age of differentiation event and the amplitude of the Sm-Nd fractionation (Boyet and Carlson 2005; Carlson and Boyet, 2008; Caro and Bourdon 2010).

As noted previously considering OC as the building blocks of the Earth, the difference in $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ is 20 ppm and then the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the early silicate Earth can be estimated at 0.2088. However the dispersion of the measured values on OC (2 stdev \pm 5 ppm) give us a range of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios comprised between 0.206 and 0.2115. Then, Nd and Sm contents of the non-chondritic silicate Earth (equivalent to EDR) are estimated using the method developed

in Boyet and Carlson (2006): (1) the anchor point is Lu that is the least incompatible REE, and we have considered to have a content as estimated for the BSE (McDonough and Sun, 1995); (2) using the Sm/Nd ratio and the Nd-Hf correlation of the mantle array (Vervoort and Blichert-Toft 1999) we can calculate the Hf concentration of the BSE; (3) since the Hf/Sm value is constant in most of terrestrial sample and equal to 0.75 ± 0.12 (Blichert-Toft et al., 2002) we obtain both the Sm and the Nd concentrations in the BSE. We obtain for the OC model Nd and Sm contents in the BSE of 0.982 and 0.339 ppm, respectively. These values are lower than those of estimated in the BSE (Nd=1.25 ppm and Sm=0.406 ppm; McDonough and Sun 1995), but still within the more recent values given by Lyubetskaya and Korenaga (2007) (Nd= 0.994 ± 0.170 ppm and Sm= 0.324 ± 0.055 ppm). On the other hand, the calculated values for Sm and Nd in the present paper are in agreement with those estimated by Jackson and Jellineck (2013) for a non-chondritic BSE.

If we consider that Earth is mostly formed by EC material as it has been suggested looking at the EC isotope compositions relative to those of terrestrial samples (*e.g.* Javoy et al., 2010; Burkhardt et al., 2011; Gannoun et al., 2011a; Zhang et al., 2012), the Nd and Sm contents in the non-chondritic Earth are slightly higher than those of the OC model. On average the difference in ^{142}Nd between EC and Earth is 10 ppm (± 10 ppm). A non-chondritic BSE with a $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.203 will increase its $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 10 ppm through time. Using this ratio, the Nd and Sm contents are estimated to be 1.052 ppm and 0.353 ppm, respectively.

Using the BSE values of McDonough and Sun (1995) and the masses of the two complementary reservoirs (BSE + core), we can calculate the Sm and Nd contents of the core required to generate an appropriate, depleted silicate reservoir. For the OC model, the Nd and Sm contents in the core are 0.559 ppm and 0.139 ppm, respectively, whereas for the EC model we obtain 0.412 ppm and 0.110 ppm, respectively. Our results are in agreement with the larger range proposed by Andreasen *et al.* (2008) with Nd concentration between 0.3 and 1.1 ppm in the

Earth's core if it is the enriched Sm/Nd reservoir complementary for the observed superchondritic Sm/Nd ratio. However, the present experimental D_{Sm} and D_{Nd} data show that Sm and Nd remain lithophile in the likely conditions of Earth's core formation. The metal-silicate partition coefficients of Sm and Nd are ranged between 10^{-3} and 10^{-5} . Such a low partition coefficients refute the Earth's core as a potential reservoir for the missing ^{142}Nd reservoir. Our experiments also show that there is no fractionation of Sm and Nd during the segregation of the Earth's core and so the resulting Sm/Nd ratios remain constant in the silicate part (Figure 3). We can thus conclude that the Earth's core is not important in accounting for ^{142}Nd anomalies.

4.2. Continuous Earth accretion model and late S delivery

In this work, we have also shown that pressure and temperature have only a negligible effect on both D_{Sm} and D_{Nd} , while the major controlling parameters are the oxygen fugacity and the sulphur content of the metallic phase. Recent Earth's accretion models agree that the Earth first accreted from small objects made of reduced material coming from the inner solar system, followed by a phase of collision with increasingly large and oxidized planetesimals (*e.g.* Morbidelli *et al.*, 2012; O'Neill, 1991; Rubie *et al.*, 2011; Wade and Wood, 2005). The most recent accretion model of Rubie *et al.* (2011) proposes that the building blocks producing the initial 60-70% of the Earth's mass should have $f\text{O}_2$ values typical of that of the EC, and the final 30-40% of accreted mass being more oxidised. In enstatite chondrites a large proportion of the REE budget is contained in CaS (oldhamite) that represents less than 2% of the sample volume (Crozaz and Lundberg, 1995; Gannoun *et al.*, 2011*b*). These sulphides have superchondritic Sm/Nd ratio and, therefore, the incorporation of REE into the Earth's core via sulphide liquid would not produce the Sm/Nd signature of the terrestrial samples.

Based on the effect of sulphur on D_{Sm} and D_{Nd} determined in this study (Figure 3), we investigated the effect on the metal-silicate partitioning, by adding to the Earth's core 2 wt% of

S, a value consistent with experimental and cosmochemical estimates (*e.g.* Allègre *et al.*, 1995; Boujibar *et al.*, 2014; Dreibus and Palme, 1996; Palme and O'Neill, 2003; Rose-Weston *et al.*, 2009; Wood *et al.*, 2006). If S is added throughout Earth's accretion, we find that the Sm and Nd contents of the core and the BSE are barely affected. If now S is added exclusively during the last 10-20% of Earth's accretion (as suggested for example by Wood and Halliday, 2005 or Wade *et al.*, 2012) the Sm-Nd concentrations in the BSE would be lowered by less than 1%. Thus, the late sulphide addition to the Earth should not affect drastically the Sm and Nd contents of the BSE. Even for Mars that shows a much higher S-content in its core, estimated between 14 and 19% (Anderson, 1972; Wänke and Dreibus, 1988; Sanloup *et al.*, 1999), its core would still remain a negligible reservoir of the REE budget.

5. Conclusion

This experimental study shows that the Earth's core is not a significant reservoir for the REE. In addition, there is no fractionation between Sm and Nd during the Earth's core-mantle segregation process. Therefore, Earth's core formation cannot be responsible for the increase of the Sm/Nd ratio in the mantle early in solar system history. Two other scenarios have been proposed for explaining the ^{142}Nd excess measured in terrestrial samples relative to chondrites: the loss of enriched crust by collisions on planetary bodies that have participated to Earth accretion (Palme and O'Neill 2008, Caro and Bourdon 2010) or an enriched reservoir hidden since its formation at the core mantle boundary (Boyet and Carlson, 2005). Do we need such scenarios for explaining the terrestrial ^{142}Nd signature? Although primitive meteorites are representative of early-accreted material, there is no single type of chondrite that represent suitable building blocks for the Earth, neither with regard to chemistry nor isotopic composition (*e.g.* Burkhardt *et al.*, 2011; Carlson *et al.*, 2014; Drake and Righter, 2002; Fitoussi and Bourdon, 2012; Rizo *et al.*, 2012; Rubie *et al.*, 2011). As noted by Carlson *et al.* (2014), most planetary

accretion models (see for example: Bond *et al.*, 2010; O'Brien *et al.* 2006; Morbidelli *et al.*, 2012) predict that the materials that accreted into a planet derive from a wide variety of heliocentric distances, and hence may include materials that exceed the compositional range seen in the available meteorites collection. Although this study suppresses one scenario for explaining the ^{142}Nd excesses measured in terrestrial samples relative to chondritic material, the debate is still open.

Acknowledgements

We thank A. Gannoun for fruitful discussions. We thank Tim Elliott (editor) and three anonymous reviewers for their comments and suggestions that help us to improve our manuscript. The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme to M.B. (FP7/2007-2013 Grant Agreement N° 209035). The multi-anvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans is financially supported by the CNRS (Instrument National de l'INSU). This is a CNRS-INSU (program: PNP), ANR (project: OxyDeep) and the French Government Laboratory of Excellence initiative n°ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne and the European Regional Development Fund. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 123.

References

- Achterberg, E., van Ryan, C.G., Jackson, S., Griffin, W.L., 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS. In *Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences, Principles and Applications*, vol. 29 (ed. P. Sylvester) pp. 239-243.
- Allègre, C.J., Poirier, J.P., Humler, E., Hofmann, A.W., 1995. The chemical composition of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **134**, 515-526.
- Anderson, D.L., 1972. Internal constitution of Mars. *J. Geophys. Res.* **77**, 789-795.
- Andreasen, R., Sharma, M., 2006. Solar nebula heterogeneity in *p*-process samarium and neodymium isotopes. *Science* **314**, 806-809.
- Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K.V., Viladkar, S.G., 2008. Where on Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth Planet. Sci. Lett.* **266**, 14-28.
- Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Lo Nigro, G., Bouhifd, M.A., Garbarino, G., Mezouar, M., 2011. Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: implications for melting of the Earth across its history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304**, 251-259.
- Blichert-Toft, J., Boyet, M., Télouk, P., Albarède, F., 2002. ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{146}Lu - ^{176}Hf in eucrites and the differentiation of the HED parent body. *Earth Planet. Sci. Lett.* **204**, 167-181.
- Bond, J.C., Lauretta, D.S., O'Brien, D.P., 2010. Making the Earth: combining dynamics and chemistry in the solar system. *Icarus* **205**, 321-337.
- Bouhifd, M.A., Andrault, D., Bolfan-Casanova N., Hammouda T., Devidal, J.L., 2013a. Metal-silicate partitioning of Pb and U: Effects of metal composition and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **114**, 13-28.
- Bouhifd, M.A., Gautron, L., Bolfan-Casanova, N., Malavergne, V., Hammouda, T., Andrault, D., Jephcoat, A.P., 2007. Potassium partitioning into molten iron alloys at high-pressure: Implications for Earth's core. *Phys. Earth Planet. Int.* **160**, 22-33.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., 2003. The effect of pressure on partitioning of Ni and Co between silicate and iron-rich metal liquids: a diamond-anvil cell study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **209**, 245-255.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., 2011. Convergence of Ni and Co metal-silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled silicon-oxygen solubility in iron melts at high pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307**, 341-348.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., Heber, V.S., Kelley, S.P., 2013b. Helium in an early Earth's core. *Nature Geoscience* **6**, 982-986.
- Boujibar, A., Andrault, D., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.L., Trcera, N., 2014. Metal-silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **391**, 42-54.

- Boyet, M., Carlson, R.W., 2005. ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* **309**, 576-581.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2006. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm - ^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**, 254-268.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Oberli, F., Pack, A., Bourdon, B., Wieler, R., 2011. Molybdenum isotope anomalies in meteorites: Constraints on solar nebula evolution and origin of the earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **312**, 390-400.
- Carlson, R.W., Boyet, M., 2008. Composition of the Earth's interior: the importance of early events. *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 4077-4103.
- Carlson, R.W., Boyet, M., Horan, M., 2007. Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early Earth differentiation. *Science* **316**, 1175-1178.
- Carlson, R.W., *et al.*, 2014. How did the Earth become our modern world? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **42**, 151-178.
- Caro, G., Bourdon, B., 2010. Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: Consequences for the geochemical evolution of the mantle-crust system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3333-3349.
- Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Bouhifd, M.A., Devidal, J.L., 2014. Redox control on Nb/Ta fractionation during planetary accretion. *Nature Geoscience* **7**, 573-576.
- Chabot, N.L., Draper, D.S., Agee, C.L., 2005. Conditions of core formation in the Earth: Constraints from Nickel and Cobalt partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2141-2151.
- Crozaz, G., Lundberg, L.L., 1995. The origin of oldhamite in unequilibrated enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3817-3831.
- Drake, M.J., Richter, K., 2002. Determining the composition of the Earth. *Nature* **416**, 39-44.
- Drake, M.J., Weill, D.F., 1972. New rare Earth element standards for electron microprobe analysis. *Chem. Geol.* **10**, 179-181.
- Dreibus, G., Palme, H., 1996. Cosmochemical constraints on the sulfur content of the Earth's core. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1125-1130.
- Fitoussi, C., Bourdon, B., 2012. Silicon isotope evidence against an Enstatite chondrite Earth. *Science* **335**, 1477-1480.
- Gagnon, J.E., Fryer, B.J., Samson, I.M., Williams-Jones, A.E., 2008. Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 1529-1537.
- Gannoun, A., Boyet, M., Rizo, H., El Goresy, A., 2011a. ^{146}Sm - ^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 7693-7697.

- Gannoun, A., Boyet, M., El Goresy, A., Devouard, B., 2011*b*. REE and actinide microdistribution in Sahara 97072 and ALHA77295 EH3 chondrites: A combined cosmochemical and petrologic investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3269-3289.
- Hammouda, T., 2003. High pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 357-368.
- Hammouda, T., Chantel, J., Devidal, J.L., 2010. Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 7220-7235.
- Holzheid, A., Palme, H., Chakraborty, S., 1997. The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.* **139**, 21-38.
- Jackson, M.G., Jellinek, A.M., 2013. Major and trace element composition of the high $^3\text{He}/^4\text{He}$ mantle: Implications for the composition of a nonchondritic mantle. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **14**, 2954-2976.
- Javoy, M., et al. 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 259-268.
- Kleine, T., *et al.*, 2009. Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5150-5188.
- Li, J., Agee, C.B., 2001. The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: implications for the Earth's core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1821-1832.
- Lodders, K., 1996. An experimental and theoretical study of rare-earth-element partitioning between sulfides (FeS, CaS) and silicate and applications to enstatite achondrites. *Meteoritics Planet. Sci.* **31**, 749-766.
- Lyubetskaya, T., Korenaga, J., 2007. Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: 1. Method and results. *J. Geophys. Res.* **112**, doi:10.1029/2005JB004223.
- Ma, Z.T., 2001. Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters. *Metall. Mater. Trans. B* **32**, 87-103.
- Mann, U., Frost, D.J., Rubie, D.C., 2009. Evidence for high-pressure core-mantle differentiation from the metal-silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 7360-7386.
- McDonough, W.F., Sun, S.-s., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.
- Morbidelli, A., Lunine, J.I., O'Brien, D.P., Raymond, S.N., Walsh, K.J., 2012. Building terrestrial planets. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **40**, 251-275.
- O'Brien, D.P., Morbidelli, A., Levison, H.F., 2006. Terrestrial planet formation with strong dynamical friction. *Icarus* **184**, 39-58.

- O'Neill, H.S.C., 1991. The origin of the Moon and the early history of the Earth – A chemical model. Part 2: The Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1159-1172.
- O'Neill, H.S.C., Eggins, S.M., 2002. The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO₂ and MoO₃ in silicate melts. *Chem. Geol.* **186**, 151-181.
- O'Neill, H.S.C., Palme, H., 2008. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 4205-4238.
- Palme, H., O'Neill, H.S.C., 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition. The Mantle and the Core: In: Carlson R.W., Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry* vol. 2, Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 1-38.
- Righter, K., 2011. Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal-silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304**, 158-167.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., O'Neil, J., Rosing, M.T., Paquette, J.L., 2012. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ¹⁴²Nd deficits in Isua Archean rocks. *Nature* **491**, 96-100.
- Rose-Weston, L., Brenan, J. M., Fei, Y., Secco, R. A., Frost, D. J., 2009. Effect of pressure, temperature, and oxygen fugacity on the metal-silicate partitioning of Te, Se, and S: Implications for earth differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4598-4615.
- Rubie, D.C., *et al.*, 2011. Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **301**, 31-42.
- Rubin, A.E., 1983. Impact melt-rocks clasts in the hvittis enstatite chondrite breccia: implications for a genetic relationship between EL chondrites and aubrites. *J. Geophys. Res.* **88**, B293–B300.
- Sanloup, C., Jambon, A., Gillet, P., 1999. A simple chondritic model of Mars. *Phys. Earth Planet. Int.* **112**, 43-54.
- Siebert, J., Badro, J., Antonangeli, D., Ryerson, F.J., 2012. Metal-silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **321-322**, 189-197.
- Sigmarsson, O., Laporte, D., Carpentier, M., Devouard, B., Devidal, J.L., Marti, J., 2013. Formation of U-depleted rhyolite from a basanite at El Hierro Canary Islands. *Contrib. Mineral. Petrol.* **165**, 601-622.
- Thibault, Y., Walter, M.J., 1995. The influence of pressure and temperature on the metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 991-1002.

- Toplis, M.J., 2005. The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 22-39.
- Vervoort, J.D., Blichert-Toft, J., 1999. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 533-556.
- Wade, J., Wood, B.J., 2005. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 78-95.
- Wade, J., Wood, B.J., Tuff, J., 2012. Metal-silicate partitioning of Mo and W at high pressures and temperatures: Evidence for late accretion of sulphur to the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **85**, 58-74.
- Wänke, H., Dreibus, G., 1988. Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. A* **325**, 545-557.
- Warren, P.H., 2011. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **311**, 93-100.
- Wasson, J.T., Kallemeyn, G.W., 1988. Compositions of chondrites. *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **325**, 535-544.
- Wood, B.J., Halliday, A.N., 2005. Cooling of the Earth and core formation after giant impact. *Nature* **437**, 1345-1348.
- Wood, B.J., Kiseeva, E.S., Mirolo, F.J., 2014. Accretion and core formation: The effects of sulphur on metal-silicate partition coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **145**, 248-267.
- Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825-833.
- Zhang, J., Dauphas, N., Davis, A.M., Leya, I., Fedkin, A., 2012. The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geoscience* **5**, 251-255.

Figure Captions

Figure 1. (a) Back-scattered electron image of a sample (#1027) recovered from 5 GPa and 2273 K, in a graphite capsule, with CI chondrite model composition doped with about 1150 ppm of Sm and Nd + Fe-rich alloy as a starting material. In graphite capsules, we often observe that surface tension retains metal droplets attached to the capsule, behaviour not observed when using MgO-single crystal capsules **(b)** Close-up of the contact between the quenched metal and silicate phases. The large size of the quenched phases allows the chemical analyses using a large spot size with LA-ICP-MS, or with electron microprobe.

Figure 2. Variation of $\log D_{\text{Sm}}$ and $\log D_{\text{Nd}}$ vs. $\log f_{\text{O}_2}$. The reported results are for S-free run-products, and are consistent with Sm and Nd being dissolved in the silicate melt as Sm^{3+} and Nd^{3+} in the range IW-5 to IW-1 of $\log f_{\text{O}_2}$.

Figure 3. Liquid metal – silicate melt partition coefficients of Sm and Nd as a function of the sulphur content of the metallic phase at a constant oxygen fugacity of \sim IW-2. About one order of magnitude increase of D_{Sm} and D_{Nd} is observed when increasing the S-content from 0 to up to \sim 35 wt%.

Figure 4. Sm/Nd ratio in the silicate melt as a function of oxygen fugacity. The reported ratios are normalized to the initial value in the starting material. Sm and Nd contents of the silicate melt are on weight basis and the f_{O_2} is expressed relative to Fe-FeO buffer. Also is reported the range of the values for superchondritic Sm/Nd ratio. A value > 1.06 is required to reproduce the ^{142}Nd excess of 20 ppm of all terrestrial samples relative to chondrites. A Sm/Nd ratio of 1.03 would be sufficient to match enstatite chondrite average. Here the calculation is made considering that the depleted mantle was formed at the beginning of solar system accretion (at T_0). If the fractionation event is delayed, the Sm/Nd ratio must be increased due to the rapid ^{146}Sm decay. For example, if the Earth's core was formed 100 Ma after T_0 the horizontal black line moves to a Sm/Nd ratio of 1.13.

Figure 1.

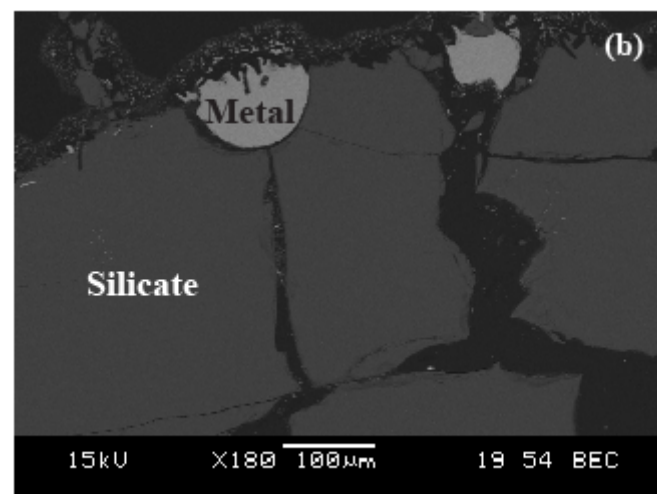
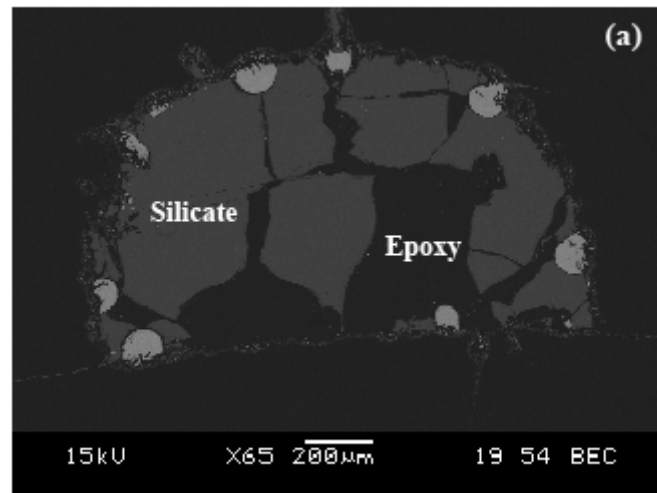


Figure 2.

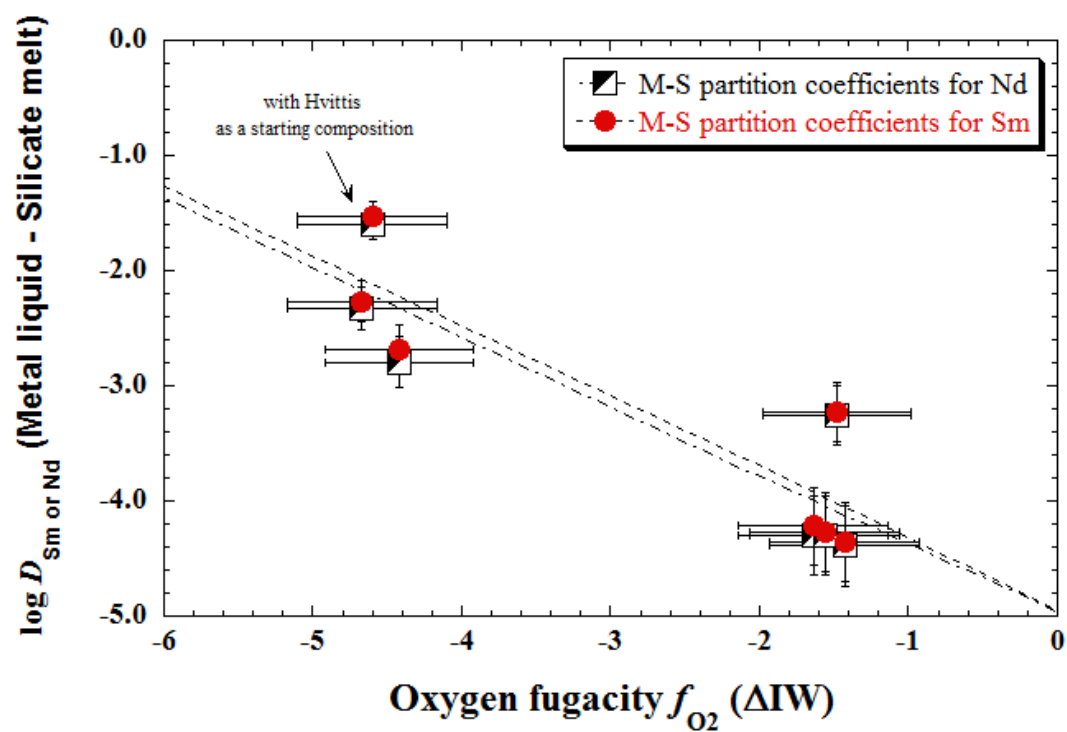


Figure 3.

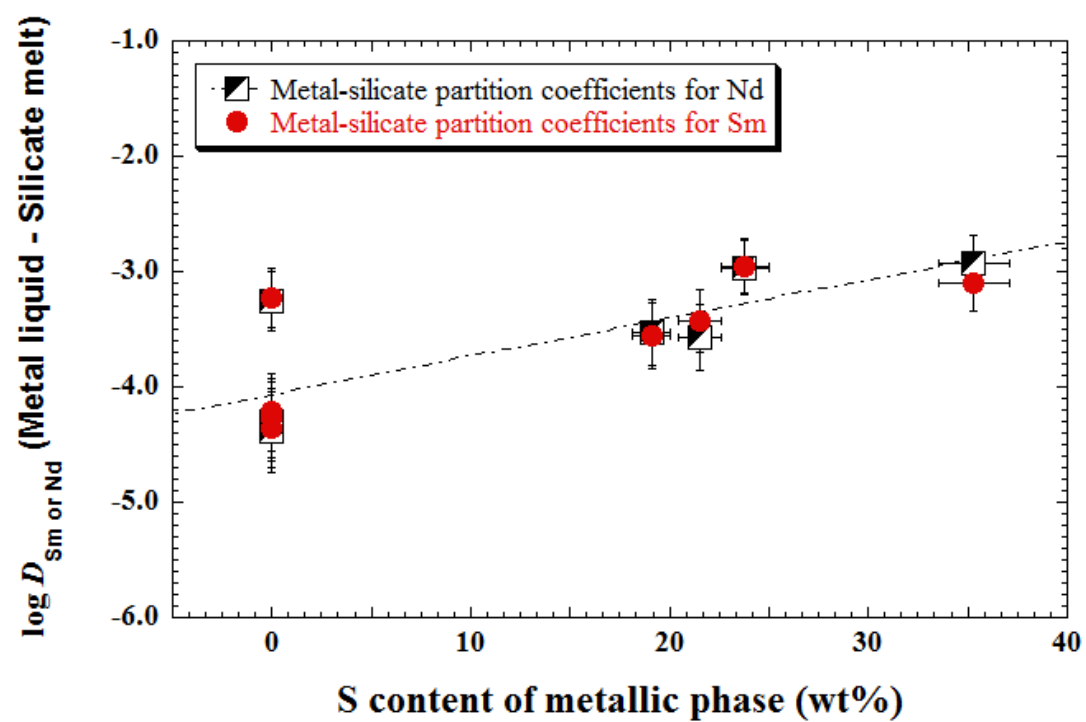


Figure 4.

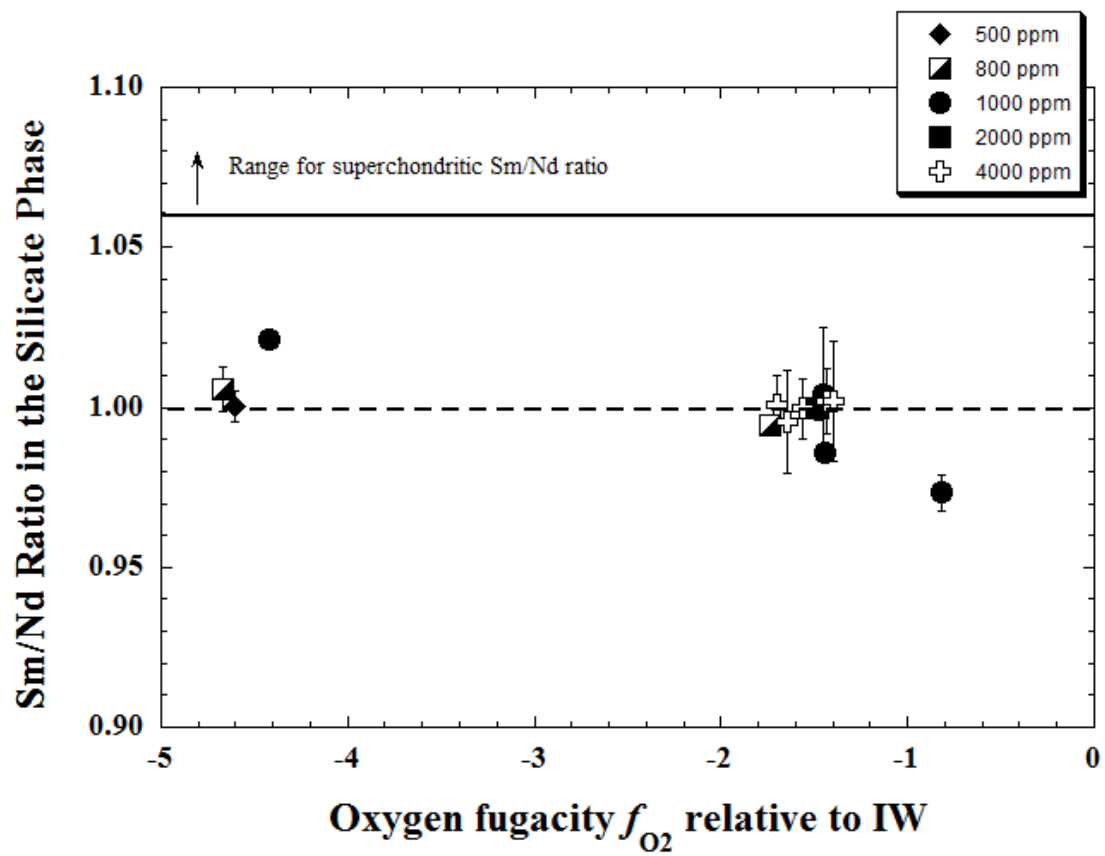


Table 1a. Chemical analysis of the run products using graphite capsules (wt%). All the reported experiments were performed using the CI-chondrite model composition.

P (GPa) ¹	4	4	5	5	5	6	8
T (K) ²	2128	2073	2273	2273	2273	2173	2203
Run	969	975	1025	1026	1027	1022	977
Silicate							
SiO ₂	48.93 (57)	48.20 (43)	50.53 (52)	43.00 (89)	54.05 (39)	50.37 (42)	48.91 (45)
Al ₂ O ₃	4.33 (31)	3.72 (22)	4.99 (40)	3.59 (42)	3.83 (10)	2.60 (12)	4.25 (10)
FeO	8.44 (13)	7.54 (17)	9.61 (22)	13.83 (63)	0.32 (04)	7.50 (45)	8.56 (15)
MgO	33.29 (77)	36.39 (55)	28.41 (83)	33.93 (82)	35.76 (49)	34.86 (53)	33.29 (52)
CaO	2.87 (11)	2.77 (13)	3.09 (15)	2.60 (21)	3.05 (05)	2.88 (12)	3.11 (14)
K ₂ O	0.47 (02)	0.44 (03)	2.63 (19)	2.25 (22)	2.47 (03)	0.30 (03)	0.63 (04)
Na ₂ O							
NiO	0.13 (01)	0.19 (02)	0.13 (02)	0.14 (02)	n.d.	0.13 (02)	0.35 (03)
PbO	0.16 (01)	0.14 (01)	0.04 (01)	n.d.	n.d.	0.09 (01)	0.13 (02)
UO ₂	0.54 (03)	0.52 (03)	0.16 (02)	0.21 (02)	0.17 (01)	0.48 (03)	0.44 (03)
Total	99.16	99.91	99.59	99.56	100.13	99.21	99.67
Electron Microprobe (ppm)							
Nd	4037 (293)	3900 (210)	1713 (110)	988 (85)	1061 (120)	n.d.	n.d.
Sm	4266 (333)	3860 (190)	1831 (130)	970 (83)	1220 (162)	n.d.	n.d.
LA-ICP-MS (ppm)							
Nd	4114 (171)	3957 (163)	1765 (29)	1045 (21)	1141 (12)	794 (40)	4277 (284)
Sm	4065 (173)	3901 (159)	1827 (37)	1018 (26)	1165 (14)	778 (60)	4222 (308)
(Sm/Nd)	0.988 (10)	0.986 (10)	1.035 (04)	0.974 (06)	1.021 (06)	0.980 (03)	0.988 (19)
(Sm/Nd) _{init} *	0.986 (03)	0.986 (03)	1.035 (04)	0.995 (22)	0.995 (22)	0.985 (08)	0.986 (03)
Metal							
Fe	57.53 (85)	59.07 (1.1)	73.78 (82)	53.01 (1.2)	82.56 (64)	73.51 (55)	57.63 (78)
Ni	37.54 (68)	36.53 (79)	19.76 (69)	21.70 (1.1)	0.07 (01)	19.80 (51)	37.72 (64)
S	--	--	--	23.79 (82)	--	--	--
Si	--	--	--	--	16.23 (61)	--	--
Pb	0.27 (03)	0.17 (02)	0.14 (02)	0.11 (01)	n.d.	0.13 (02)	0.15 (02)
Total	95.57	95.77	93.68	98.61	98.86	93.31	95.50
LA-ICP-MS (ppm)							
Nd	0.17 (03)	0.20 (05)	0.98 (04)	1.13 (06)	1.83 (15)	n.d.	n.d.
Sm	0.18 (03)	0.21 (04)	1.07 (04)	1.14 (07)	2.40 (17)	n.d.	n.d.
³ log <i>f</i> _{O₂} (ΔIW)	-1.43	-1.56	-1.48	-0.82	-4.42	-1.74	-1.40
<i>D</i> _{Nd}	4.10×10 ⁻⁵ ±0.90×10 ⁻⁵	5.05×10 ⁻⁵ ±1.47×10 ⁻⁵	5.55×10 ⁻⁴ ±0.32×10 ⁻⁴	1.08×10 ⁻³ ±0.08×10 ⁻³	1.60×10 ⁻³ ±0.15×10 ⁻³		
<i>D</i> _{Sm}	4.40×10 ⁻⁵ ±0.93×10 ⁻⁵	5.38×10 ⁻⁵ ±1.24×10 ⁻⁵	5.86×10 ⁻⁴ ±0.34×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻³ ±0.10×10 ⁻³	2.06×10 ⁻³ ±0.17×10 ⁻³		

n.d. Not analysed.

* (Sm/Nd)_{init} corresponds to the initial value for Sm/Nd ratio in our starting materials.

¹Pressure uncertainties are estimated to be ± 0.5 GPa of the reported values.

²Temperature uncertainties are within ± 100 K.

³Oxygen fugacities relative to Iron-Wüstite buffer assuming that $\gamma_{\text{FeO}} = 1.5$, and γ_{Fe} is calculated using the interaction parameters approach (*e.g.* Ma, 2001; Wade and Wood, 2005).

Table 1b. Chemical analyses of run products using MgO-single crystal capsules (wt%). All the reported experiments were performed using the CI-chondrite model composition.

P (GPa) ¹	4	6	6	8	8
T (K) ²	2075	2173	2173	2373	2373
Run	979	986	1021	1028	1029*
Silicate					
SiO ₂	48.20 (85)	47.00 (76)	49.75 (1.2)	47.84 (82)	47.41 (71)
Al ₂ O ₃	4.14 (46)	5.80 (42)	2.60 (25)	4.06 (39)	4.31 (24)
FeO	8.86 (55)	8.00 (51)	9.50 (62)	9.12 (53)	0.31 (02)
MgO	35.41 (77)	34.45 (85)	33.86 (85)	34.41 (78)	37.73 (95)
CaO	2.57 (38)	2.55 (32)	1.90 (21)	2.45 (24)	2.55 (15)
K ₂ O	0.35 (02)	0.37 (03)	0.18 (04)	1.25 (46)	3.15 (17)
NiO	0.14 (01)	0.14 (01)	0.13 (01)	0.10 (01)	n.d.
PbO	0.05 (02)	n.d.	n.d.	n.d.	0.10 (01)
UO ₂	0.36 (05)	0.35 (05)	0.11 (01)	0.10 (02)	0.28 (02)
Total	100.08	98.66	98.03	99.33	95.84
Electron Microprobe (ppm)					
Nd	4039 (320)	3458 (305)	n.d.	n.d.	1028 (115)
Sm	3978 (300)	3387 (275)	n.d.	n.d.	1015 (95)
LA-ICPMS (ppm)					
Nd	3705 (256)	3321 (297)	967 (82)	868 (151)	877 (37)
Sm	3659 (206)	3257 (252)	987 (73)	872 (167)	869 (42)
(Sm/Nd)	0.987 (10)	0.982 (20)	0.981 (03)	1.004 (20)	0.991 (07)
(Sm/Nd) _{init}	0.986 (03)	0.986 (03)	0.995 (22)	0.995 (22)	0.985 (08)
Metal					
Fe	66.54 (24)	56.11 (90)	61.59 (84)	60.05 (1.1)	83.97 (66)
Ni	31.94 (22)	40.52 (58)	16.49 (82)	19.43 (67)	0.16 (02)
S	--	--	21.53 (78)	19.10 (24)	--
Si	--	--	--	--	14.60 (21)
Pb	0.37 (05)	0.23 (02)	0.12 (01)	0.19 (02)	0.14 (01)
Total	98.85	96.86	99.73	98.77	98.87
LA-ICPMS (ppm)					
Nd	---	0.17 (04)	0.26 (07)	0.26 (01)	4.20 (46)
Sm	---	0.20 (05)	0.37 (05)	0.24 (05)	4.73 (04)
³ log <i>f</i> _{O2} (ΔIW)	-1.70	-1.64	-1.44	-1.45	-4.67
<i>D</i> _{Nd}		5.09×10 ⁻⁵ ±1.66×10 ⁻⁵	2.72×10 ⁻⁴ ±0.96×10 ⁻⁴	2.99×10 ⁻⁴ ±0.64×10 ⁻⁴	4.78×10 ⁻³ ±0.72×10 ⁻³
<i>D</i> _{Sm}		6.05×10 ⁻⁵ ±2.00×10 ⁻⁵	3.72×10 ⁻⁴ ±0.78×10 ⁻⁴	2.75×10 ⁻⁴ ±1.10×10 ⁻⁴	5.44×10 ⁻³ ±0.31×10 ⁻³

* For the run #1029, total of about 1.5 wt% of trace elements in the silicate are not reported.

Table 1c. Chemical analysis of the run products using graphite capsules (wt%). All the reported experiments were performed using the EL6 sample Hvittis model composition.

P (GPa) ¹	5	5	26	26
T (K) ²	2023	1973	2444	2410
Run	1082*	1137*	176A	177
Silicate				
SiO ₂	69.72 (83)	50.87 (83)	56.59 (77)	54.45 (23)
Al ₂ O ₃	5.02 (15)	4.61	2.06 (08)	1.17 (06)
FeO	0.22 (01)	11.08	5.93 (51)	1.96 (22)
MgO	15.58 (40)	22.54	31.69 (67)	34.81 (17)
CaO	4.49 (07)	3.99	1.79 (22)	2.41 (02)
K ₂ O	0.33 (01)	0.42	0.06 (04)	0.14 (04)
Na ₂ O	0.28 (01)	1.85	0.70 (14)	0.74 (04)
NiO		0.03	0.08 (01)	0.05 (02)
MnO		0.36	0.18 (04)	0.10 (04)
Cr ₂ O ₃		0.82	0.61 (06)	1.72 (06)
TiO ₂		0.42	0.13 (02)	0.03 (02)
La ₂ O ₃				2.12 (26)
Total	95.64	96.99	99.82	99.70
LA-ICP-MS (ppm)				
Nd	544 (09)	1189 (92)	197 (11)	371 (13)
Sm	558 (14)	1164 (73)	203 (10)	371 (13)
(Sm/Nd)	1.027 (08)			
(Sm/Nd) _{init} *	1.0267 (80)			
Metal				
Fe	76.35 (94)	62.16 (46)	76.79 (1.94)	71.26 (98)
Ni	4.52 (42)	1.41 (79)	7.13 (1.30)	5.31 (35)
S		35.31 (1.89)	10.45 (2.08)	14.51 (77)
Si	18.58 (62)	0.02 (01)	0.03 (02)	
Mn		0.03 (02)		0.12 (05)
Cr		0.18 (07)	0.10 (04)	2.67 (29)
O			0.73 (08)	2.23 (29)
Total	99.45	99.11	95.23	96.10
LA-ICP-MS (ppm)				
Nd	13.7 (1.4)	1.4 (0.5)	n.d.	n.d.
Sm	16.8 (1.4)	0.9 (0.6)	n.d.	n.d.
³ log <i>f</i> _{O₂} (ΔIW)	-4.60	-0.90	-2.1	-2.1
<i>D</i> _{Nd}	2.52×10 ⁻² ±0.30×10 ⁻²	1.18×10 ⁻³ ±0.51×10 ⁻³		
<i>D</i> _{Sm}	3.01×10 ⁻² ±0.33×10 ⁻²	0.77×10 ⁻³ ±0.56×10 ⁻³		

* For the runs #1082 and #1137, total of about 2 wt% of trace elements in the silicates are not reported.

Table A1. Average values for the standard glass BCR-2G (ppm) measured at LMV for 2012 and 2013*.

	BCR-2G Average 2012	1 σ	min value	max value	number of analyses	Ratio2012/2011
Li	9.665	0.382	8.830	10.750	169	1.005
Be	2.142	0.049	2.090	2.240	9	0.996
Mg	24599.982	1707.473	18190.390	26202.500	91	1.109
Al	75994.643	1523.428	71637.340	81970.440	139	1.029
Si	260966.989	9298.142	235392.220	292456.190	191	1.023
K	17353.784	1604.486	13962.510	22385.390	85	
Ca	50874.204	122.502	49600.180	50886.730	215	1.000
Sc	32.759	0.764	29.960	34.560	191	0.994
Ti	13612.561	815.835	11361.850	14963.240	161	0.962
V	439.074	12.296	411.080	478.330	191	1.012
Cr	16.240	0.976	10.310	20.490	150	1.023
Mn	1570.432	89.323	1041.170	1928.960	152	1.016
Fe	41430.268	24490.012	5267.720	98264.330	115	
Co	38.920	1.115	36.550	42.500	150	1.018
Ni	12.529	0.417	11.180	13.920	193	1.011
Cu	18.603	0.687	17.020	20.550	160	1.019
Zn	154.468	7.340	140.520	176.120	112	0.967
Ga	23.213	0.758	21.580	25.570	112	1.005
Rb	48.420	1.717	43.950	54.630	183	0.977
Sr	335.667	5.450	318.400	352.530	190	1.017
Y	30.565	0.954	26.090	32.890	202	1.001
Zr	167.488	5.885	144.920	184.040	204	1.016
Nb	12.250	0.238	11.410	12.810	207	1.009
Sn	2.170	0.089	2.067	2.343	6	0.960
Cs	1.096	0.026	1.059	1.141	9	0.921
Ba	688.290	15.690	641.940	742.690	204	1.021
La	23.934	0.511	22.870	25.560	194	1.004
Ce	52.801	1.214	49.420	56.230	196	1.015
Pr	6.373	0.150	5.980	6.850	187	1.002
Nd	27.779	0.716	25.920	30.010	194	1.013
Sm	6.353	0.194	5.650	6.970	196	1.012
Eu	1.872	0.055	1.737	2.060	196	1.012
Gd	6.047	0.201	5.580	6.730	202	1.006
Tb	0.900	0.032	0.820	0.990	200	1.000
Dy	5.897	0.212	5.210	6.560	207	1.005
Ho	1.162	0.042	1.073	1.289	200	1.002
Er	3.310	0.121	2.840	3.690	200	1.003
Tm	0.468	0.020	0.368	0.545	200	0.996
Yb	3.141	0.132	2.430	3.470	207	1.000
Lu	0.454	0.020	0.398	0.537	202	1.008
Hf	4.228	0.155	3.880	4.610	202	1.004

Ta	0.741	0.026	0.671	0.828	200	1.001
W	0.511	0.009	0.496	0.521	6	1.023
Pb	10.866	0.506	9.800	12.300	164	0.993
Th	5.473	0.184	5.070	6.050	189	1.004
U	1.736	0.077	1.473	2.030	190	1.004

	BCR-2G Average 2013	1σ	min value	max value	number of analyses	Ratio2013/2011
<hr/>						
Li	9.374	0.288	8.420	10.390	135	0.974
Mg	25637.320	681.914	24432.060	26457.790	21	1.156
Al	74485.990	278.236	74132.270	74812.130	3	1.008
Si	253431.295	6096.704	236063.720	266407.880	126	0.994
Ca	50898.000	185.814	49643.820	52568.050	181	1.000
Sc	33.368	0.766	30.870	35.130	189	1.012
Ti	13696.364	774.500	9974.820	15227.780	174	0.968
V	429.921	7.800	411.220	453.730	177	0.991
Cr	16.020	0.903	11.710	20.990	145	1.009
Mn	1480.381	68.676	1354.890	1812.060	137	0.957
Fe	14992.030	488.064	14349.780	15532.120	3	
Co	37.718	0.776	35.540	40.000	193	0.987
Ni	12.123	0.350	11.410	14.070	193	0.978
Cu	18.053	0.756	15.430	19.560	73	0.989
Zn	150.136	9.229	134.980	169.420	29	0.940
Ga	22.190	0.510	21.350	23.130	67	0.961
Ge	5.740	0.231	5.330	6.070	10	
Rb	47.144	1.309	44.720	51.450	193	0.951
Sr	333.629	4.235	319.640	346.990	193	1.011
Y	31.644	0.819	28.860	33.890	193	1.036
Zr	174.071	5.870	157.150	189.340	193	1.056
Nb	12.087	0.299	10.510	12.790	193	0.996
Cs	1.182	0.059	1.128	1.310	9	0.993
Ba	680.868	16.738	641.400	723.500	193	1.010
La	24.224	0.514	22.750	26.110	193	1.016
Ce	52.016	1.229	49.240	55.090	193	1.000
Pr	6.312	0.156	5.820	6.730	186	0.992
Nd	28.025	0.698	26.130	30.720	193	1.022
Sm	6.462	0.183	5.890	7.050	193	1.029
Eu	1.876	0.054	1.758	2.072	193	1.014
Gd	6.192	0.207	5.490	6.830	193	1.030
Tb	0.925	0.031	0.845	1.033	186	1.028
Dy	6.099	0.229	5.410	7.010	193	1.039
Ho	1.202	0.042	1.109	1.364	186	1.037

Er	3.447	0.138	2.910	3.990	193	1.044
Tm	0.484	0.018	0.437	0.549	186	1.029
Yb	3.261	0.123	2.930	3.750	193	1.039
Lu	0.470	0.020	0.416	0.548	193	1.043
Hf	4.402	0.168	3.930	5.100	193	1.046
Ta	0.745	0.028	0.532	0.828	193	1.006
Pb	10.535	0.449	9.330	11.890	193	0.963
Th	5.642	0.231	4.970	6.660	193	1.035
U	1.708	0.073	1.531	1.910	153	0.987

-
- The averages of the LA-ICP-MS analyses are reported regardless of analytical set-up (spot diameter, frequency, energy, etc.).
 - Ratio 2012/2011 and Ratio 2013/2011 represent the ratio of the average of the analyses during 2012 or 2013 by those of 2011, respectively. The average of LA-ICP-MS analyses performed in our laboratory for BCR-2G in 2011 is reported in Sigmarsson et al. (2013).

A MAGMA OCEAN ON THE ENSTATITE CHONDRITE (EL) PARENT
BODY. ARTICLE EN PREPARATION.

A magma ocean on the enstatite chondrite (EL) parent body

Tahar HAMMOUDA^{1,2,3}, Maud BOYET^{1,2,3}, Bertrand N. MOINE^{2,3,4}, Jean-Luc DEVIDAL^{1,2,3},
Camille CARTIER^{1,2,3}, Benjamin WASILEWSKI^{1,2,3}, Ingrid CHARGROS^{1,2,3}, Ahmed El GORESY⁵

¹ Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000

CLERMONT-FERRAND

² CNRS, UMR 6524, LMV, F-63038 CLERMONT-FERRAND

³ IRD, R 163, LMV, F-63038 CLERMONT-FERRAND

⁴ Université Jean-Monnet, Laboratoire Magmas et Volcans,

⁵

Correspondence

Tahar HAMMOUDA

t.hammouda@opgc.univ-bpclermont.fr

A magma ocean on the enstatite chondrite (EL) parent body

Abstract

In situ, laser ablation ICP-MS trace element analysis of enstatite, oldhamite, and troilite, minerals that are common to EH and EL enstatite chondrites, shows that the two groups have different pre-accretion histories. Rare-earth element patterns of enstatite and oldhamite of EL enstatite chondrite bear evidence for an igneous episode involving large degree of melting ($> 50\%$). The magmatic features are found in all EL metamorphic types (EL3 to EL6). Yet, EL chondrites show no evidence for core – mantle separation and little evidence for melt depletion. Timescales for this melting should be long enough to allow for melt / crystal equilibration, but short enough to prevent metal / silicate separation. Alternatively, melting may have occurred in a low gravity field, either a small planetary body, or a disk of molten material following the collision of two large objects. Our results show that, although they are considered to be chondrites, EL chondrites have a complex igneous history that predates the accretion of their parent body.

1. Introduction

The quest for the original material that accreted to form telluric planets including the Earth has prompted detailed study of many meteorite types. In order to decipher the mechanism of accretion and early differentiation, undifferentiated chondrites, and differentiated achondrites and iron meteorites have been studied for element and isotopes abundances. Similarities with the Earth have been discussed, and enstatite chondrites were found to be of particular interest. Although rare (about 1% of total known meteorites), enstatite chondrites share many isotopic similarities with the Earth and it has been suggested that they could represent the building blocks of our planet (Javoy 1995, Javoy et al., 2010).

A key feature of enstatite chondrites is their highly reduced character. Almost all of their iron is in the metallic form, and silicates contain very little FeO. Due to their very reduced nature, enstatite chondrites contain exotic minerals, among which unusual sulfides, such as CaS, MnS, MgS, FeCr₂S₄, iron phosphide, nitride, etc. In addition, their metallic phase contains silicon. Finally, their highly reduced state has also consequences on their condensation sequence and the resulting elemental budget, as discussed by Lodders and Fegley (1993).

Enstatite chondrites (EC) are divided into two groups, EH and EL, wherein H and L stand for high and low (iron and sulfur), respectively (Wasson and Kelleymen, 1998). The two groups also differ in their sulfide mineralogy. In addition to troilite (FeS), daubréelite (FeCr₂S₄) and oldhamite (CaS), which are common to both groups, niningerite (MgS) is the diagnostic sulfide of EH chondrites, whereas alabandite (MnS) is specific to EL. Nevertheless, EH and EL share many features, prompting a debate as to whether the two groups are genetically linked. This yielded comprehensive studies on EC.

Early studies were comprehensive because of the scarcity of known EC meteorites. Later studies (from the 1980's on) included finds from the Antarctic campaigns. Keil (1968) obtained bulk rock major element concentration on 15 EC that were combined with mineral analyses by electron microprobe. Kelleymen and Wasson (1986) analyzed 17 EC for major and selected minor and trace elements by nuclear activation analysis. One of their aims was to compare metamorphic types (3 to 5) within the EH group, and to compare element abundances in EH with those in EL. They suggest that

both groups formed in the same regions, but that EL formed later than EH. Kong et al. (1997) analyzed eleven enstatite chondrites (EH and EL), mostly from Antarctica, by instrumental neutron activation analysis. They conclude that enstatite chondrites derive from a common parent body. Rubin et al. (2009) also used neutron activation analysis on 3 EH and 3 EL meteorites. They also studied thin sections of 11 EL3 and EL4 chondrites petrographically, in order to identify shock-melting features. The most recent study on whole rocks is that of Barrat et al. (2014) who used solution ICP-MS on 13 EH and 11 EL to obtain lithophile trace element concentrations. In addition, Barrat et al. (2014) applied leaching method in order to identify carrier phases for the elements of interest.

The advent of in-situ techniques (ion microprobe (SIMS) and laser ablation ICP-MS) allowing for trace element analysis of individual mineral in principle allows a tighter discussion of trace element inventory in reservoir phases. In the case of enstatite chondrites and achondrites (aubrites), oldhamite has been extensively studied, because of its high rare earth element (REE) concentration (Floss and Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994; Crozaz and Lundberg, 1995; Gannoun et al., 2011). Enstatite has been studied as well (Floss and Crozaz, 1993; Hsu and Crozaz, 1998; Gannoun et al., 2011), but to a lesser extent. The variety of REE patterns found in oldhamites was interpreted as reflecting either condensation or igneous processes. Finally, Horstmann et al. (2014) used electron microprobe and laser ablation ICP-MS for in-situ investigation of the metallic phase of EH and EL belonging to the Almahatta Sitta fall.

It should be noted here that the use of in-situ techniques is not restricted to enstatite chondrites and achondrites and SIMS and laser ablation ICP-MS (although to a lesser extent) have been applied to all meteorite types to investigate: trace elements in chondrules of carbonaceous chondrites (Ruzicka et al., 2008; Jacquet et al., 2012), in minerals of chondrites (Ruzicka et al., 2008), eucrites (Pun and Papike, 1995), primitive achondrites (Papike et al., 1995; Zipfel et al., 1995), ureilites (Kita et al., 2004); oxygen isotopes in minerals of chondrites (Ruzicka et al., 2007), ureilite clasts (Kita et al., 2004). In situ techniques have been applied also to extinct radio-isotopic systems (e.g. Guan et al., 2007 on sulfides of EC).

As in the previously cited studies, our main goal is to compare EH and EL chondrites and to discuss potential relationships between the two groups. In this work, the strategy adopted is that we

focus on those minerals that are common to both groups: enstatite and the two sulfides, troilite, and oldhamite. We have determined major and trace element concentrations using in-situ methods. In the course of this work, however, we also collected data on other sulfides, which we will also present. In this comparative study, we focus on the rare earth elements (REE) in oldhamite and enstatite, and on the high field-strength elements in troilite.

2. Methods

2.1. Samples

We studied a collection of both groups of enstatite chondrites (EC) with metamorphic grades ranging from type 3 (unequilibrated) to type 6 (equilibrated). Details on the studied material (4 EH (2 EH3, 1 EH4, 1 EH5) and 8 EL (3 EL3, 1 EL5, 5 EL6)) are provided in Table 1. Meteorite fragments or slabs were mounted in epoxy resin and polished using diamond paste. In case the material was already a resin mount, we simply polished it, in order to have a clean surface. In all cases, this preparation allowed for the petrographic observations and subsequent in-situ analyses.

Not all methods could be applied to all phases of interest in all EC specimens. For laser ablation, the principal limitation is the grain size. This is particularly true for elements with low abundances, because large spots are needed in order to obtain enough counts on the detectors. In addition, those minerals that showed clear evidence of alteration (to the point the mineral was lost, as in the case of oldhamite in our sections of Khairpur and Yilmia) were discarded. The nature of the phases analyzed, as well as the methods used are given in Table 1. One of the two EH3 specimens (ALHA77295) has been studied previously for the REE in oldhamite and enstatite by Gannoun et al. (2011). Their data will be included in the discussion, together with the new data on enstatite and troilite from the same meteorite.

2.2. Petrographic observations and major and minor element analysis

Petrographic observations were performed using a JEOL scanning electron microscope (JSM-5910LV) operating at 15 kV. Major element analysis of silicates, metallic alloys and sulfides were obtained using a SX100 electron microprobe. For silicates, accelerating voltage was 15 kV, and beam

current was 15 nA for crystalline phases and 8 nA for glasses. We used collapsed beam for crystalline phases, whereas defocused beam was employed for glassy material, in order to avoid beam damage. For metallic alloys, phosphides, and sulfides analytical conditions were 15 kV accelerating voltage and 15 nA beam current. For phosphide analyses, we used phosphide standards for P, Fe, and Ni and metal for Co. For sulfide analyses, we used sulfides for Fe and S, and metals for others, except for Ca, for which we used wollastonite. For metals, we used metal standards.

[data on phosphide, metal, etc. in supplementary material ?]

2.3. In-situ trace element analysis

Enstatites, sulfides, and metallic alloys were analyzed for trace elements using an Agilent 7500-cs ICP-MS coupled with a Resonetics M-50 laser at Laboratoire Magmas et Volcans. The laser was operated at 193 nm wavelength with energy varying between 2 and 8 mJ, depending on the nature and size of the phase of interest. For metallic alloys and sulfides, we used 3 Hz frequency and nominal laser spot size of 20 μm , while we used 50 μm laser spots for larger enstatite grains. In order to improve detection limits and counting statistics, we used block counting times of 60 ms for the REE, U, Th, Pb, and the HFSE except for Zr for which we used 20 ms in sulfide and metallic alloy analysis. For major elements, we used 2, 10 or 20 ms, and for transition metals in sulfides and alloys, we used 10 or 20 ms. Total ablation duration was usually about 80 s and was done in pure He atmosphere. The analyte was carried to the ICP torch by a gas mixture wherein $\text{N}_2 + \text{Ar}$ were added to He. We used the following gas flows: He, 750 ml/min; N_2 , 7 ml/min; Ar nebulizer gas, 0.88 l/min; Ar cool gas, 15 l/min; Ar auxiliary gas, 1 l/min. Plasma RF was 1300 W. NIST 610 glass standard (values from Gagnon et al., 2008) was used for calibration of relative sensitivities. We used Gagnon et al. (2008) instead of Pearce et al. (1997) because of better results on Ta. For enstatite, analyses were normalized using Mg or Si concentration determined by electron microprobe. For oldhamite, we used Ca, whereas for troilite, we used Fe. NIST 612 and BCR glasses were used as secondary standards. Trace-element concentration reductions were done with the GLITTER software (van Achterberg et al., 2001).

Detection limits for the different mineral phases are given in Table XX. Accuracy on external standards from this instrument has been discussed recently (Hammouda et al. 2010, Cartier et al. 2014). All analyzed elements are accurate within 10% relative except for Nb (less than 15% vs. Gagnon et al., 2008) and Ti (less than 20% vs. Pearce et al., 1997).

3. Results – Phase compositions

Except maybe for NWA974 (EL6), all studied meteorites have been subject to previous investigations, either for mineralogy and whole rock composition. Reports of whole rock major and trace elements can be found in Keil (1968), Kelleymen and Wasson (1986), Barrat et al. (2014). Individual mineral major element concentrations obtained using electron microprobe have been published (Keil, 1968; Buseck and Holdsworth, 1972; Rubin, 1983; Sears et al., 1984) with detailed studies on troilite (Keil, 1969). Trace element in sulfides have been reported by Floss and Crozaz (1993), Crozaz and Lundberg (1995), Hsu and Crozaz (1998), El Goresy et al. (2011), and Gannoun et al. (2011). In-situ data on enstatite, oldhamite, and troilite available in the literature are summarized in Table 1.

3.1. Enstatite

Major elements

Electron microprobe analysis shows that enstatites are close to MgSiO_3 end-member composition (En), with extremely low FeO, except in the case of SAH97096 (EH3) whose average iron content is higher than all other analyzed meteorite. In addition, FeO in SAH97096 is highly variable, with value ranging between less than 1 wt% and 10 wt%. This variability reflects the unequilibrated nature of this meteorite. Enstatites from the two other EH (Abee, EH4; St-Mark's, EH5) have enstatite (En) end-member mole fraction of about 0.99. This value appears to be constant within and among the analyzed meteorites. Homogeneity reflects the equilibration of the two meteorites. The possibility that Abee's features are related to melting such as advocated by Rubin and Scott (1997) will be addressed later. In the case of St-Mark's, metamorphism may be the cause of homogenization. The average En fraction is

significantly higher than that of SAH97096 (0.928 on the average). All analyzed EL enstatites have homogenous and identical En fraction of 0.98, slightly lower than that of equilibrated EH.

Calcium concentrations are the lowest in the EH enstatites with wollastonite (Wo) fractions lower than 0.01. In EL, Wo fraction is 0.011 in Adrar Bous (EL5), and ranges from 0.014 to 0.017 in EL6. The contrast between EH and EL is similar to the values reported by Larimer and Buseck (1974), although those authors correlated Wo fraction to metamorphic grade.

Trace elements

Trace element concentrations in enstatites are given in Table 2. CI-normalized REE are illustrated on Figure 1 and 2. In EH3, REE concentrations vary over more than one order of magnitude, from less than 0.1 to more than 1 time CI chondrite values. Compared to EL chondrites that will be presented below, that all REE concentration display such a large spread (and not just the most incompatible LREE) suggests that this observation is not due to contamination during analysis but is a true feature of enstatites of unequilibrated EH chondrites. As can be seen on Figure 1, negative Eu and Yb anomalies are common. In SAH97096, all analyzed enstatite grain have negative Eu anomaly, whereas negative Yb anomaly is not always present. In ALHA77295 some grains have none of the two anomalies. In some cases, a negative Sm anomaly is found. Our laser ablation results are compatible with SIMS data obtained by Gannoun et al. (2011) on ALHA77295 and SAH97072, and by Crozaz and Lundberg (1995) on Qingzen (EH3). The latter report on negative anomalies for both Eu and Yb, as in our case. Other EH enstatites have REE concentrations below the detection limit, and we could only obtain Sc concentration values for Abee (EH4) and St Mark's (EH5).

For EL meteorites, we present trace element data for enstatites of Adrar Bous (EL5) and for Atlanta, Hvittis, and NWA974 (EL6). Data are displayed in Table 2. Compared to EH, EL enstatites are more homogeneous. The REE pattern of both EL5 and EL6 are fractionated, with CI-normalized close to 1 for the HREE, and below 0.01 for the LREE (Figure 2a). In addition, the negative Yb anomaly is absent in EL enstatites. Because of the very low concentration, accurate data on REE lighter than Gd difficult to obtain. For NWA974, we used the high resolution Thermo Element ICP-MS and focused on the REE, in order to improve counting statistics. The results of 15 individual

analyses are displayed on Figure 2b. Compared to EH heterogeneity discussed above, it is clear that the HREE are identical for all enstatite grains of NWA974. The spread of the REE concentrations from Sm to La and the question of the presence of the negative Eu anomaly can be discussed along two lines of reasoning: (1) Eu and LREE are highly incompatible elements and the spread reflects contamination by adjacent material or by inclusions during the analysis; (2) the variation is real and reflects disequilibrium REE distribution due to rapid enstatite growth from a melt, as discussed by Kennedy et al. (1993). Modeling of simple binary mixing between the most depleted enstatite grain and a component with plagioclase-type REE pattern shows that all NWA974 enstatite REE patterns can be explained by contamination by 0.5 wt% of the plagioclase component, at the most. Attempts to reproduce the observed patterns with contamination by oldhamite proved unsuccessful (Fig. 2b).

Literature data on enstatite in EL chondrites are scarce. Crozaz and Lundberg (1995) analyzed enstatite grains from MAC88136 (EL3) for MREE and HREE (Gd to Lu) by SIMS. They found fractionated patterns similar to our EL5 and EL6 results, but their absolute concentrations are lower by a factor 5 to 10.

3.2. Oldhamite

Major elements

Oldhamites of EH are close to CaS end-member composition, with other components (Fe, Mn, Mg) amounting to less than 1 wt% each (Table 3). St Mark's has slightly more Mn and Mg, and slightly less Fe than the two EH3 oldhamites. In EH3, Fe is the most abundant cation, after Ca, whereas in EH5, it is Mg. In all cases, Mn is intermediate between Fe and Mg, in terms of concentration. Finally, Fe is the element with the highest variability.

Oldhamites of EL5 and EL6 have less Ca than those of EH (Table 3). Within each meteorite, oldhamite composition is rather homogeneous. In all analyzed EL types, Mn concentration is 4 to 9 times that of EH. In Adrar Bous (EL5) Fe is high (about 1.5 wt%), whereas in EL6, Fe is lower than in EH (0.3 vs. 0.5 to 0.8 wt%). Mg ranges between 0.4 and 0.5 wt% in EL6, and is about 0.65 wt% in EL5. These values overlap with those of EH3 oldhamites, and are slightly lower than those of EH5.

Trace elements

Trace element concentrations of oldhamites are given in Table 3. CI-normalized REE are illustrated on Figure 3. Oldhamites from both Abee (EH4) and St-Mark's (EH5) are homogeneous, within each meteorite. For Abee, CI-normalized REE pattern is slightly convex upward, with a marked negative Eu anomaly, whereas for St-Mark's, the pattern is flatter with no Eu anomaly. Considering that Abee has been interpreted as an impact-melt breccia (Rubin and Scott, 1997), the observed negative Eu anomaly in oldhamite could be interpreted as due to melt extraction. No positive Eu and Yb anomalies were found in Abee and St-Mark's, contrary to reported REE patterns of unequilibrated EH3 chondrites (ALHA77295 and SAH97072, Gannoun et al., 2011; Qingzhen, Crozaz and Lundberg, 1995). For one grain of Indarch (EH4), Crozaz and Lundberg (1995) found a flat REE pattern with about twice as much REE as in St-Mark's.

In the case of EL oldhamites, all metamorphic type (EL3 to EL6) are characterized by upward convex CI-normalized REE patterns and negative Eu anomalies (Figure 3). In addition, oldhamites have constant compositions within each meteorite, and REE abundances in all types have close values. CI-normalized La values range between 90 for MS17 (EL3) and NWA974 (EL6) and 98 for Adrar Bous (EL5), Atlanta and Hvittis (both EL6), whereas Lu CI-normalized values vary over a slightly wider range, from 58 in Adrar Bous and 78 in Hvittis. Normalized Eu clusters between 28 and 37 in EL5 and EL6, and it reaches 48 in EL3. Other trace elements also have constant values within each meteorite. However values appear to scatter among the different meteorites and, given the limited number of analyses, it difficult to identify systematic variations, although Hvittis and NWA oldhamites appear to have similar trace element concentrations. Our REE results are compatible with literature data of Crozaz and Lundberg (1995) on MC88136 (EL3) and Jajh Deh Kot Lalu (EL6), and of Floss and Crozaz (1993) on Khairpur.

3.3. Troilite

Major elements

Troilites of EH are close to FeS end-member composition (Table 4). The main minor components are Ti (less than 0.4 wt%), Cr (0.45 wt% in ALH77295 and 1.7 to 2 wt% in SAH97096, Abee and St-

Mark's), and Mn in very low concentration (250 ppm in ALH77295, 1000 to 2000 ppm in the three others). In comparison, Adrar Bous (EL5) contains less Fe and more of the other elements, particularly Cr (2.6 wt%) and Mn (about 0.9 wt%), whereas Ti (0.38 wt%) is only slightly higher than in EH. Finally, Ni has a surprisingly high value (0.16 wt%). Troilites of EL6 are close to end member FeS. Their Ti is higher than in any other type of EC, with values of about 0.6 wt%. Although the absolute concentration values differ, our results on Ti are consistent with those of Keil (1969) who noted that type II EC (EL6) contain more Ti than intermediate and type I EC (EH). In EL6, Cr is lower than most of the other analyzed meteorites (the exception being ALHA77295), and Mn and Ni are very low (Table 4). In EL, troilite has constant compositions within each meteorite, but significant differences are noted between different specimens, even among the EL6. This is particularly noticeable for Cr whose variability is high (Table 4). It is possible that the variations are due to the presence of very small daubréelite (FeCr_2S_4) lamellae that were not noticed during the analyses.

Trace elements

Trace element concentrations of troilites are given in Table 4. In general, troilite contain very little trace element, except for the transition metals (see above) and the high field-strength elements (HFSE, Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta). We also report on Sc and Pb concentrations. CI-normalized HFSE patterns are shown on Figure 4. We note that EH and EL are host for Ti, V, Nb and Ta, with CI-normalized values between 3 and 13 for Ti, 3 and 11 for V, 3 and 12 for Nb, and 2 and 10 for Ta. Zr and Hf show contrasted behavior. In EH, Zr CI-normalized concentration is below 0.1 in EH3, and below 1 in EH5, whereas it is 1.86 in Abee (EH4). When above the detection limit, Hf value is below 1 in EH. In EL, on the contrary, Zr and Hf CI-normalized concentrations are high, between 6 and 10 for Zr, and between 1.69 and 4.5 for Hf. This contrast results in apparent strong negative anomalies for Zr and Hf CI-normalized HFSE patterns in EH (Fig. 4). Although Abee (EH4) has the same pattern as the other EH studied here, its position is intermediate between other EH and the EL group. This may be related to melting of Abee, as mentioned above when discussing REE patterns of oldhamites.

3.4. Other phases

4. Discussion

4.1. Contrast between EH and EL chondrites

The present study focuses on the phases that are common to EH and EL, enstatite, oldhamite, and troilite. In terms of major and minor elements, those phases are close to end member composition and there is not much difference between the two EC groups. On the contrary, trace element patterns show much more contrast, both in terms of variability within each meteorite and in terms of absolute trace element concentrations.

In the case of enstatite, the dataset is limited to unequilibrated EH3 and equilibrated EL5 and EL6. In Abee (EH4) the vast majority of trace elements are below detection limit. However, if we take into account the data of Crozaz and Lundberg (1995) on enstatite grains from MAC88136 (EL3), it appears that EL enstatites have only one kind of REE pattern. This pattern is fractionated, with about 2 orders of magnitude depletion for the LREE relative to the HREE. In NWA974 (EL6), where high precision measurements were possible, we found a large negative Eu anomaly. On the contrary, available EH data show that REE patterns are variable within each meteorite. Fractionation is not observed, but negative Eu and Yb anomalies are frequent.

In the case of oldhamite, we observe the same contrast as for enstatite, with the exception of Abee (EH4). Gannoun et al. (2011) showed that oldhamites of EH3 have variable REE patterns within each meteorite, the majority displaying positive Eu and Yb anomalies. Our data on Abee (EH4) and St-Mark's (EH5) show homogeneity within each meteorite, suggesting action of a homogenization process. For St-mark's, the flat REE pattern, with no anomaly is suggestive of REE redistribution during metamorphism, whereas Eu negative anomaly in Abee points to the possibility of depletion due to melting. REE patterns of oldhamite of all EL types are all convex upward, with negative Eu anomaly. EL patterns are similar to those of Abee, except that enrichment relative to CI chondrites is almost twice in EL, compared to Abee.

In the case of troilite, the main contrast between EH and EL is the Zr and Hf negative anomalies. Other HFSE have similar concentrations in the two groups. Due to detection limit limitations, it is not possible to document Ta and Hf in unequilibrated EH3.

319

320 **4.2. Evidence for melting in EL chondrites**

321 From their observation of euhedral enstatite crystals growing on chondrules relicts and metal
322 globules, Rubin and Scott (1997) argued for melting in EH enstatite chondrites. Later on, Rubin et al.
323 (2009) extended this observation to EL, which they noticed all presented evidence for melting, except
324 one. In all case, however, Rubin and co-workers made the point that melting was due to impact.

325 In the present investigation, we documented a major contrast in the trace element patterns between
326 EH and EL, particularly REE in enstatites and oldhamites, and HFSE in troilite. In figure 5, we
327 compare EL data with literature data on aubrites, which are enstatite achondrites, i.e. meteorites that
328 have experienced partial melting. All reported enstatite REE spectra are depleted in LREE with
329 negative Eu anomaly (Hsu and Crozaz, 1998), similar to EL enstatite reported here (Figure 5a).
330 Reported oldhamite REE patterns are more varied (Floss and Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994),
331 some being flat, others having Eu and Yb positive anomalies, others having a negative Eu anomaly
332 (Figure 5b). Over the 109 oldhamite patterns reported by Floss and Crozaz (1993), each category
333 represents about one third of the total. Given that aubrites are magmatic rocks, we may consider that
334 the similarities of the REE patterns of EL and aubrite enstatite and oldhamite REE patterns lend
335 support to a magmatic origin for EL.

336 A magmatic origin is further supported if CI-normalized REE patterns are presented as a function
337 of REE ionic radius. Figure 6 shows that CI-normalized REE concentrations in EL have a pseudo-
338 parabolic distribution, when plotted as a function of ionic radius. This relationship is highly suggestive
339 of crystal-melt equilibrium according to the lattice-strain model (Wood and Blundy, 1997). That this
340 behavior is observed in a CI-normalized representation further suggests that melt has a REE
341 unfractionated pattern, relative to CI chondrites, meaning high degree of melting. On Figure 6, we
342 compare our pyroxene EL data with achondrites whose melting degree have been evaluated (eucrites,
343 Greenwood et al., 2005; Lodran and Acapulco, McCoy et al., 1997). Achondrites that experienced
344 high degree of melting, such as eucrites and lodranites have parabolic patterns, whereas those
345 corresponding to low degree melting do not. Although subsolidus reequilibration cannot be excluded

the patterns inherited from high degree melting events remain. In conclusion, our observations are highly suggestive of a magma ocean episode on EL parent body.

4.3. Modeling of melting on EL parent body

We modeled melting of EL parent body using the REE data. We considered a source that has chondritic REE abundances. We used partition coefficients (D) obtained in reduced conditions by Cartier et al. (2014) for enstatite, of Dickinson and McCoy (1997) for oldhamite, and of Lodders (1996) for troilite, using the values obtained in the most reduced conditions. REE are incompatible in enstatite, with fractionated partition coefficient ranging from ca. 0.1 for Lu and 0.001 for La, and a negative Eu anomaly. In troilite, fractionation is opposite, with D(La) close to 0.5 and D(Lu) of about 0.01. Eu has a positive anomaly, with D(Eu) close to 1. For oldhamite, if we consider the average of the values reported by Dickinson and McCoy (1997), D is >1 for elements from Sm to Ho. Lighter and heavier REE have D values <1. Eu anomaly, if present is slightly positive.

In the modeling, we considered that melt fraction was higher than 50 %. In this context, enstatite is the only mineral present on the residue. Although oldhamite has a high melting temperature (>2400 °C, as discussed by Dickinson and McCoy, 1997), it is not stable in complex silicate and other sulfide bearing systems. For instance, in the binary system FeS-CaS, eutectic melting occurs at 1100 °C (Lodders, 1996 and references therein) and although the eutectic melt composition contains 90% FeS, it is likely that CaS will be totally consumed in enstatite chondrite composition because of its very low abundance. Moreover, none of the experimental studies using enstatite chondrite composition found that CaS was present on the liquidus (Berthet et al., 2009; McCoy et al., 1999; Fogel et al., 1996; Jones and Boynton, 1983).

We considered a two-stage crystallization sequence. The first stage consist of equilibrium crystallization of enstatite + troilite, whereas the second stage consists of fractional crystallization of the same two minerals, with oldhamite crystallizing at the very latest stage of the sequence, after 95% of crystallization. Late stage precipitation of oldhamite is the only mechanism that can explain very high REE enrichment given that oldhamite / melt partition coefficients are close to 1. This issue has been raised by Lodders (1996) and by Dickinson and McCoy (1997) who noted that simple bulk

oldhamite melt equilibrium could not explain enriched patterns of aubrite oldhamites. They argued, instead, that melt enrichment by silicate fractionation is necessary before oldhamite precipitation.

Model results have been compared to natural data on enstatite and oldhamite obtained in this study. The similarity between observed and calculated patterns is illustrated on figure 7. Here, we would like to insist on the non-uniqueness of the model. However, that we can reproduce the observed REE concentration suggests that our model may be a good scenario for the history and evolution of EL parent body.

See discussion in Crozaz paper on aubrites.

Compare with Abee (“impact-melt breccia”).

4.4. Timescales for melting on EL parent body

We suggest that the EL parent body was once a magma ocean, because of the necessary high degree melting (> 50%), in order to explain trace element patterns. However, in EL metal and silicate are still associated. This implies that when EL parent body was a magma ocean, the metal phase did not separate from the silicate and did not form a core. This indicates, either very brief melting event so that the metallic phase did not have time to sink to the center of the asteroid, or small size body, where gravity field is too small for efficient metal separation.

Timescale for melting must be compatible with crystal / melt equilibrium. Assuming that solid-state diffusion is the rate controlling process, we can use a simple one-dimensional model wherein the homogenization distance x is related to the square root of time following $x = \sqrt{Dt}$, with D being the diffusion coefficient and t the time. Using REE diffusion in clinopyroxene determined experimentally by Van Orman et al. (2001) as a proxy for enstatite, we obtain minimum duration of the order of 10^2 to 10^4 years for crystals from 0.1 to 1 mm radius at 1450 °C. Alternatively, we could consider direct grain growth from the melt. In that scenario, degree of crystal melt equilibration depends on crystal growth rate, which is controlled by the cooling rate. According to Kennedy et al. (1993), cooling rates of 100°/hour at the maximum are necessary, in order to preserve crystal melt equilibrium trace

element distribution. Both modeling results suggest timescales that are not very short and that do not seem compatible with shock melting.

4.5. Heat source and implication for processes on EL parent body

Heat for melting during the early periods of the solar system may have been provided by two potential sources: (1) decay of short-lived radionuclides (^{26}Al , ^{60}Fe), and (2) transfer of kinetic energy into heat due to collision of large objects.

Radioactive heat accumulation necessitates parent body large enough for sufficient heat production and also to limit heat loss to space by radiative heat transfer. Growth models of planetary embryo (Šrámek et al., 2012) suggest that a minimum radius of 20 km is required so that heat is not lost to space by radiation.

Heating by transfer of kinetic energy during collision is efficient only for large size bodies (> 1000 km, Šrámek et al., 2012) because potential energy is required for accelerating colliding bodies, and also because small object would be fragmented rather than accreted. This has an effect on metal silicate separation. Models of core segregation usually consider that the metal sinks to the center of planetary bodies in the form of sphere having Stokes velocity (Monteux et al., 2009). However, because the acceleration of the gravity field is proportional to the body radius, in the case of large bodies, the molten metallic diapirs should sink rapidly. Therefore, it is unlikely that metal and silicate would remain mixed, as observed in EL chondrites, given the timescales necessary for crystal – melt chemical equilibrium, as discussed above, unless collision results in fragmentation and that material is projected in the form of a disk of molten material (Pahlevan and Stevenson, 2007). According to Pahlevan and Stevenson, fragmentation and projection in a disk is a very efficient mean to homogenize material that has experienced giant impact. It may also limit gravitational effects during cooling and crystallization, therefore preventing metal – silicate segregation.

5. Conclusion

Chondrites are usually considered to be undifferentiated and unfractionated material that has retained the composition of the solar system, particularly for refractory elements. Chondrites may have

experienced alteration or metamorphism, but they are supposed to have avoided igneous processes between the times of accretion, and that of their fall on the Earth's surface. We have seen, however, that EL chondrites have an igneous history, contrary to EH, the other group of enstatite chondrites. This history does not concern the most metamorphosed EL6 only, but it appears that all EL types share the same features, in terms of the trace element characteristics of their individual forming minerals. The observation that trace element distributions that are characteristic of EL chondrites are found both in chondrules and in the matrix suggest that the melting event predates chondrules formation. That EL chondrites result from the accretion of material that was once molten suggests that EL do not represent material condensed during cooling of the solar nebula. Rather, EL chondrites have experienced high degree melting, a stage that may correspond to a magma ocean episode. Therefore, EL may not be chondrites, in the strict sense.

Timing of the magma ocean episode depends on the heat source. Heating by short-lived radioelements requires that EL parent body experienced magma ocean episode within the first few million years after solar system formation, similar to eucrites and metallic meteorites. If heat was supplied by collision, melting may have happened at a later time, given the necessity to grow large objects. Given the scarcity of ages on enstatite chondrites, answering this question may await further age determination.

Whole rock compositions of EL chondrites have been summarized by Wasson and Kepley (1988) and Krot et al. (2013). Recently, Barrat et al. (2014) obtained new data on trace elements of enstatite chondrites. They all confirm that low metamorphic grade type EL have unfractionated refractory lithophile element relative to chondrites, and that only EL6 have depleted patterns. If all EL come from the same parent body that experienced high degree melting, we must address the question as to why EL6 is the only type that is depleted in LREE and other incompatible elements. If melting occurred on a small planetoid, it is possible that some melt segregation occurred and that a crust was formed. If so, EL6 would correspond to regions close to the surface, whereas EL3 would come from deeper parts, from which no melt was removed. This scenario seems to favor radioactivity-induced melting, rather than collision, implying a very early age for melting on EL parent body.

Recently, Horstmann et al. (2014) studied metal – silicate intergrowths of enstatite chondrites. They concluded that the intergrowths had a pre-accretionary history that was consistent with differentiation followed by impact disruption before accretion in the form of the parent body of the enstatite chondrites. Our observations on EL trace element distribution partly agree with the conclusion of Horstmann et al. (2014). We have evidence for melting, but not for differentiation. In the case of EH, however, we do not have evidence of major melting. We found that Abee (EH4), which has been considered to be an impact breccia, has features reminiscent of those of EL, but it is not clear whether those features have been acquired during impact melting or if Abee has sampled constituents of different parent bodies. It would seem that impact-induced melting timescales are not compatible with crystal – melt equilibration. If so, we would conclude that the history of impact breccia is complex, and most probably includes different stages. That EH and EL have different trace element signatures in their constituent minerals implies that the two groups have sampled two regions (at least) of the solar system where igneous processes did not reach the same intensity. We hope that further investigations, particularly those using extinct radioactivity, will provide more information on EH – EL dichotomy. In this instance, Zr / Nb systematics in troilite may bring clues for deciphering the timing of melting.

474 **References**

- 475 Achterberg E. van, Ryan C. G., Jackson S. and Griffin W. L. (2001) Data reduction software for LA-
476 ICP-MS. In Laser- Ablation-ICPMS in the Earth Sciences, Principles and Applications, vol. 29 (ed.
477 P. Sylvester). pp. 239–243.
- 478 Anders E. and Grevesse N. (1988) Abundances of the elements : Meteoritic and solar, *Geochim.*
479 *Cosmochim. Acta* 58, 197-214
- 480 Barrat J.-A, Zanda B., Jambon A., Bollinger C. (2014). The lithophile trace elements in enstatite
481 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 71-94.
- 482 Berthet S., Malavergne V. and Righter K (2009) Melting of the Indarch meteorite (EH4 chondrite) at 1
483 GPa and variable oxygen fugacity: Implications for early planetary differentiation processes.
484 *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6402–6420.
- 485 Buseck P. R., and Holdsworth E. F. (1972) Mineralogy and petrology of the Yilmia enstatite
486 chondrite. *Meteoritics* 7, 429-447.
- 487 Cartier C., Hammouda T., Doucelance R., Boyet M., Devidal J.-L. and Moine B. (2014) Experimental
488 study of trace element partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen
489 fugacities and 5 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 130, 167-187.
- 490 Clayton R. N. (1993) Oxygen isotopes in meteorites. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 21, 115-149.
- 491 Crozaz G. and Lundberg L. L. (1995) The origin of oldhamite in unequilibrated enstatite chondrites.
492 *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3817-3831.
- 493 [DAUPHAS et al., 2004]
- 494 Dickinson T. M. and McCoy T. J. (1997) Experimental rare-earth-element partitioning in oldhamite:
495 Implications for the igneous origin of aubritic oldhamite. *Meteor. Planet. Sci.* 32, 395-412.
- 496 El Goresy A., Boyet M., and Miyahara M. (2011) Almahatta Sitta MS-17 EL-3 chondrite fragment:
497 contrasting oldhamite assemblages in chondrules and matrix and significant REE-patterns. 74th
498 *Ann. Met. Soc. Meeting*, 5079 (abstr.).
- 499 Floss C. and Crozaz G. (1993) Heterogeneous REE patterns in oldhamite from aubrites : Their nature
500 and origin, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4039-4057.

501 Fogel R. A., Weisberg M. K. and Prinz M. (1996) The solubility of CaS in aubrite silicate melts
502 (abstract). *Lunar Planet. Sci.* 27, 371-372.

503 Gagnon J. E., Fryer B. J., Samson I. M. and Williams-Jones A. E. (2008) Quantitative analysis of
504 silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *J. Anal.*
505 *At. Spectrom.* 23, 1529–1537.

506 Gannoun A., Boyet M., El Goresy A. and Devouard B. (2011) REE and actinide microdistribution in
507 Sahara 97072 and ALHA77295 EH3 chondrites: A combined cosmochemical and petrologic
508 investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3269–3289.

509 Greenwood R. C., Franchi I. A., Jambon A. and Buchanan P.C. (2005) Widespread magma oceans on
510 asteroidal bodies in the early Solar System. *Nature* 435, 916-918.

511 Guan Y., Huss G. R. and Leshin L. A. (2007) ^{60}Fe – ^{60}Ni and ^{53}Mn – ^{53}Cr isotopic systems in sulfides
512 from unequilibrated enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4082–4091

513 Hammouda T., Chantel J. and Devidal J.-L. (2010) Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace
514 element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*
515 74, 7220–7235.

516 Horstmann M., Humayun M., and Bischoff A. (2014) Clues to the origin of metal in Almahata Sitta
517 EL and EH chondrites and implications for primitive E chondrite thermal histories. *Geochim.*
518 *Cosmochim. Acta* 140, 720-744.

519 Hsu W. and Crozaz G. (1998) Mineral chemistry and the origin of enstatite in unequilibrated enstatite
520 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1993-2004.

521 Jacquet E., Alard O. and Gounelle M. (2012) Chondrule trace element geochemistry at the mineral
522 scale. *Meteor. Planet. Scie.* 47, 1695–1714.

523 Javoy M. (1995) The integral enstatite chondrite model of the earth. *Geophys. Res. Lett.* 22, 2219-
524 2222.

525 Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andrault D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A.,
526 Agrinier P., Davaille A. and Jaupart C. (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite
527 chondrite model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 293, 259-268.

528 Jones J. H. and Boynton W. V. (1983) Experimental geochemistry in very reducing systems: extreme
 529 REE fractionation by immiscible sulfide liquids. (abstract). *Lunar Planet. Sci.* 14, 353-354.

530 Kallemeyn G. W. and Wasson J. T. (1986) Compositions of enstatite (EH3, EH4, 5 and EL6)
 531 chondrites: implications regarding their formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2153–2164.

532 Keil K. (1969) Titanium distribution in enstatite chondrites and achondrites, and its bearing on their
 533 origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 7, 243-248.

534 Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *J. Geophys. Res.*
 535 73, 6945-6976.

536 Kennedy A. K., Lofgren G. E. and Wasserburg G. J. (1993) An experimental study of trace element
 537 partitioning between olivine, orthopyroxene and melt in chondrules: equilibrium values and kinetic
 538 effects. *Earth and Planetary Science Letters*, 115, 177-195.

539 Kita N. T., Ikeda Y., Togashi S., Liu Y., Morishita Y. and Weisberg M. K. (2004) Origin of ureilites
 540 inferred from a SIMS oxygen isotopic and trace element study of clasts in the Dar al Gani 319
 541 polymict ureilite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4213-4235.

542 Kong P., Mori T. and Ebihara M. (1997) Compositional continuity of enstatite chondrites and
 543 implications for heterogeneous accretion of the enstatite chondrite parent body. *Geochim.*
 544 *Cosmochim. Acta* 61, 4895-4914.

545 Krot A. N., Keil K., Goodrich C. A., Scott E. R. D., and Weisberg M. K. (2013) Classification of
 546 meteorites and their genetic relationships. In *Meteorites, Comets and Planets* (ed. A.M. Davis) Vol.
 547 1, *Treatise on Geochemical Second edition* (eds. K.K. Turekian and H.D. Holland, Elsevier,
 548 Oxford.

549 Larimer J. W. and Buseck P. R. (1974) Equilibration temperatures in enstatite chondrites. *Geochim.*
 550 *Cosmochim. Acta.* 38, 471-477.

551 Lodders K. (1996) An Experimental and Theoretical Study of Rare-Earth-Element Partitioning
 552 between Sulfides (FeS, CaS) and Silicate and Applications to Enstatite Achondrites. *Meteor.*
 553 *Planet. Sci.* 31, 749-766.

554 Lodders K. and Fegley B. Jr (1993) Lanthanide and actinide chemistry at high C/O ratios in the solar
 555 nebula. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117, 125-145.

556 [MEISEL et al., 1996]

557 McCoy T. J., Dickinson T. L. and Lofgren G. E. (1999) Partial melting on the Indarch (EH4)

558 meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteor.*

559 *Planet. Sci.* 34, 735-746.

560 McCoy T. J., Keil K., Muenow D. W. and Wilson L. (1997) Partial melting and melt migration in the

561 acapulcoite-lodranite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 639–650.

562 Monteux J., Ricard Y., Coltice N., Dubuffet F. and Ulvrova M. (2009) A model of metal–silicate

563 separation on growing planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 287, 353–362.

564 Pahlevan K., and Stevenson D. J (2007) Equilibration in the aftermath of the lunar-forming giant

565 impact. *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 438–449.

566 Papike J. J., Spilde M. N., Fowler G. W., Layne G.D. and Shearer C. K. (1995) The Lodran primitive

567 achondrite: Petrogenetic insights from electron and ion microprobe analysis of olivine and

568 orthopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3061-3070.

569 Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E., Neal C. R. and Chenery S.

570 P. (1997) A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610

571 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostand. Newslett.* 21, 115–144.

572 Pun A. and Papike J.J. (1995) Ion microprobe investigation of exsolved pyroxenes in cumulate eucrite:

573 Determination of selected trace-element partition coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59,

574 2279-2289.

575 Rubin A. E. (1983) Impact melt-rock clasts in the Hvittis enstatite chondrite breccia: implications for a

576 genetic relationship between EL chondrites and aubrites. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 14, B293–

577 B300.

578 Rubin A. E. and Scott E. R. D. (1997) Abee and related EH chondrite impact-melt breccia. *Geochim.*

579 *Cosmochim. Acta* 61, 425-435.

580 Rubin A. E., Scott E. R. D. and Keil K. (1997) Shock metamorphism of enstatite chondrites. *Geochim.*

581 *Cosmochim. Acta* 61, 847-858.

582 Rubin A. E., Huber H. and Wasson J. T. (2009) Possible impact-induced refractory-lithophile

583 fractionations in EL chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1523-1537.

584 Ruzicka A., Floss C. and Hutson M. (2008) Relict olivine grains, chondrule recycling, and
585 implications for the chemical, thermal, and mechanical processing of nebular materials, *Geochim.*
586 *Cosmochim. Acta* 72, 5530–5557.

587 Ruzicka A., Hiyagon H., Hutson M. and Floss C. (2007) Relict olivine, chondrule recycling, and the
588 evolution of nebular oxygen reservoirs, *Earth Planet. Sci. Lett.* 257, 274–289.

589 Sears D. W. G., Weeks K. S., and Rubin A. E. (1985) First known EL5 chondrite-evidence for dual
590 genetic sequence for enstatite chondrites. *Nature* 308, 257-259.

591 Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in
592 halides and chalcogenides. *Acta Crystal. A* 32,751-767.

593 Šrámek O., Milelli L., Ricard Y. and Labrosse S. (2012) Thermal evolution and differentiation of
594 planetesimals and planetary embryos. *Icarus* 217, 339–354.

595 Stöffler D., Keil K. and Scott E. R. D. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim.*
596 *Cosmochim. Acta* 55, 3845-3867.

597 [TRINQUIER et al, 2007]

598 [TRINQUIER et al., 2009]

599 Van Orman J. A., Grove T. L. and Shimizu N. (2001) Rare earth element diffusion in diopside:
600 influence of temperature, pressure, and ionic radius, and an elastic model for diffusion in silicates.
601 *Contrib. Mineral. Petrol.* 141, 687-703.

602 Wasson J. T. and Kallemeyn G. W. (1988) Compositions of Chondrites. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*
603 325, 535-544.

604 Weisberg M. K. and Kimura M. (2012) The unequilibrated enstatite chondrites. *Chemie Erde* 72, 101-
605 115.

606 Wheelock M. M., Keil K., Floss C., Taylor G. J and Crozaz G. (1994) REE geochemistry of
607 oldhamite-dominated clasts from the Norton County aubrite: Igneous origin of oldhamite.
608 *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 449-458.

609 Wood B. J. and Blundy J. D. (1997) A predictive model for rare earth element partitioning between
610 clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contrib. Mineral. Petrol.* 129, 166–181.

611 Zipfel J., Palme H., Kennedy A. K. and Hutcheon I. D. (1995) Chemical composition and origin of the
612 Acapulco meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3607-3627.
613
614
615

Figure Captions

Figure 1. REE patterns of enstatite in EH. The variation between different laser pits is real and not due to analytical bias, as discussed in the main text. Dotted lines connect REE data point when intermediate REE concentrations are not available.

Figure 2. REE patterns of enstatite in EL. (a) All EL data. Except for NWA974, all data were acquired with the Agilent quadrupole ICP-MS. For those elements, LREE data are likely to be contaminated by adjacent material during ablation, as illustrated in panel (b) and discussed in the main text. (b) Detail of the analyses in NWA974, using the Thermo-Element ICP-MS. Open squares correspond to actual data, each line being a laser pit. The pattern that shows the least contamination (pit #19) has been combined with 0.1 % of oldhamite (CaS, thick black line) and with 0.5 and 0.05 % of plagioclase (Pg, thick solid and dotted red lines, respectively) in order to test for the effect of contamination during analysis, as discussed in the text.

Figure 3. CI-normalized REE abundances in oldhamites from unequilibrated (type 3, line) and partly equilibrated (type 5, square) EH enstatite chondrites, and for EL chondrites (circle). EH3 patterns are from Gannoun et al. (2011); they exhibit features that have been inherited from condensation. EH5 pattern is strictly flat. EL patterns for all metamorphic types are convex upward with a prominent negative Eu anomaly. That all metamorphic types have similar patterns highlights a process that predates metamorphism and was not erased neither during nor after textural evolution.

Figure 4. CI-normalized high field-strength element abundances in troilites of enstatite chondrites, determined by laser ablation ICP-MS. Note that EH samples have similar patterns, EH5 being slightly enriched compared to the two unequilibrated EH3 samples. In EH samples, Ti, V, Nb, and Ta (to a lesser extent) are chalcophile, whereas Zr and Hf are not. Patterns of troilites of EL samples are flat from Ti through Ta, with a small negative Hf anomaly. Compared to EH, Zr and Hf are compatible in troilite. By analogy to metal / silicate partitioning (Wade and Wood 2005) this suggests highly

reducing conditions. Although no accurate estimate can be made at present, conditions must be below IW-4 (IW is the Fe-FeO equilibrium) postulated for the beginning of Earth's accretion (Wade and Wood 2005; Cartier et al., 2014).

Figure 5. (a) Comparison of REE patterns of enstatite from NWA974 (EL6) with literature data on EL3 (MAC88136, Crozaz and Lundberg, 1995) and aubrite (Bustee, Floss and Crozaz, 1993). (b) Comparison of REE patterns of oldhamite from Hvittis (EL6) with those of aubrites (Bustee, Floss and Crozaz, 1993; Norton County, Wheelock et al. 1994).

Figure 6. Comparison between CI-normalized REE abundances in pyroxenes (clino- and ortho-) from NWA974 (EL6) and from various achondrites. Eucrites (EUC) have experienced melting degrees > 50 % (Greenwood et al. 2005). Their CI-normalized REE patterns are controlled by pyroxene crystal chemistry in the CI-normalized representation (data from Pun and Papike, 1995: MC = Moore County; Bda = Binda). Lodran (LOD) is a primitive achondrite that experienced ca. 20% melting (McCoy et al. 1997). Its REE pattern also suggests crystal chemical control (our data). Acapulco (ACA) is a primitive achondrite that experienced low degree melting (few %, McCoy et al., 1997). Its REE pattern does not bear evidence for ionic radius controlled abundance of REE, when plotted in the CI-normalized representation (data from Zipfel). Our EL6 pyroxene REE pattern is clearly similar to those of samples that experienced high degree melting. Note that all pyroxene display a negative Eu anomaly, whatever the degree of melting.

Figure 7. Comparison between actual data (NWA974, solid circles) and REE pattern modeled (dotted lines) using a two-stage melting model. Enstatite and oldhamite REE patterns both show reasonable agreement; the model predicts correctly the degree of enrichment of oldhamite, the LREE depletion of enstatite and the negative Eu anomaly for both phases. As discussed in the text, the model does not take into account potential subsolidus reequilibration.

Table 1: List of analyzed minerals in the studied meteorite collection, with method used. Previous study refer only to in situ analyses. (y and n indicate whether or not the corresponding method has been applied to the mineral type.)

Meteorite method	Type	Fall / Find	Source	enstatite		CaS		FeS		Previous studies
				e-probe	laser	e-probe	laser	e-probe	laser	
ALHA77295	EH3	find	NASA	n	y	n	n	y	y	[1]
SAHARA97096	EH3	find	Labenne	y	y	n	n	y	y	[1]
ABEE	EH4	fall		y	y	n	y	y	y	[2],[3],[4]
ST MARKS	EH5	fall	Smithsonian, USNM 3027	y	y	y	y	y	y	[2],[3],[4]
MS17	EL3	fall	El Goresy	n	n	n	y	n	y	[5]
MS177	EL3	fall	El Goresy	n	n	n	n	n	y	
ADRAR BOUS	EL5	find		y	y	y	y	y	y	[6]
ATLANTA	EL6	find		y	y	y	y	y	y	[2],[3]
HVITTIS	EL6	fall	Schooler's	y	y	y	y	y	y	[2],[3],[7]
KHAIRPUR	EL6	fall	El Goresy	y	n	alt.	n	y	n	[2],[3],[8]
NWA974	EL6	find	Fectay	y	y	y	y	y	y	
YILMIA	EL6	find	El Goresy	y	n	y	n	y	n	[9]

[1] Gannoun et al. (2011): REE, U, Th, Pb in CaS and enstatite by SIMS and laser ablation ICP-MS on ALHA77295, and on SAH97072 (paired to SAH97096).

[2] Keil (1968): mode, bulk rock major elements; electron microprobe of all minerals.

[3] Keil (1969): electron microprobe analysis of Fe, CaS, and other sulfides.

[4] Hsu and Crozaz (1998): REE in enstatite by SIMS.

[5] El Goresy et al. (2011) REE in oldhamite by SIMS.

[6] Sears et al. (1984): electron microprobe analyses of minerals.

[7] Rubin (1983): electron microprobe on minerals.

[8] Floss and Crozaz (1993): REE in oldhamite by SIMS.

[9] Buseck and Holdsworth (1972): electron microprobe analysis of minerals.

Table 2: Composition of enstatites of EC chondrites (major elements by electron microprobe; trace elements by laser ablation ICP-MS).

wt%	ALH77295 EH3	SAH97096 EH3	ABEE EH4	ST MARK'S EH5	MS17 EL3	MS177 EL3	ADRAR BOUS EL5	ATLANTA EL6	HVITTTIS EL6	KHAIRPUR EL6	NWA974 EL6	YILMTA EL6
ELECTRON MICROPROBE DATA (wt%)												
n	no data	7	1 σ	1 σ	no data	no data	5	1 σ	28	1 σ	9	1 σ
SiO2	58.66	2.06	60.32	0.76	60.43	60.06	0.30	60.50	60.30	0.36	59.90	59.96
TiO2	0.08	0.08	0.01	0.01	0.00	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
Al2O3	0.41	0.37	0.17	0.22	0.01	0.12	0.04	0.20	0.22	0.03	0.20	0.03
Cr2O3	0.48	0.20	n.a.	0.03	0.03	0.03	0.04	n.a.	0.02	0.03	0.00	n.a.
FeO	4.60	6.14	0.54	0.27	0.34	0.82	0.11	0.21	0.16	0.12	0.18	0.14
MnO	0.24	0.20	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	n.a.	0.02	0.02	0.09	n.a.
MgO	36.37	4.00	39.15	0.42	40.26	39.56	0.58	39.17	39.17	0.21	39.43	38.87
CaO	0.30	0.21	0.09	0.04	0.08	0.61	0.15	0.82	0.88	0.05	0.92	0.86
Na2O	b.d.l.		0.09	0.10	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
total	101.13		100.42	101.17		101.25		100.91	100.79	101.03	100.68	100.08
En	0.928	0.090	0.991	0.004	0.994	0.978	0.002	0.982	0.982	0.002	0.981	0.982
Fs	0.067	0.091	0.008	0.004	0.005	0.011	0.001	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003
Wo	0.005	0.004	0.002	0.001	0.001	0.011	0.003	0.015	0.016	0.001	0.017	0.016
LASER ABLATION ICP-MS DATA												
n	17	1 σ	16	1 σ	12	1 σ	4	1 σ	9	1 σ	15	1 σ
Sc	8.93	5.23	8.01	2.48	4.68	0.60	10.68	13.27	14.76	0.58	n.a.	n.a.
Ti	405.71	471.95	259.83	123.34	n.a.		45.00	11.37	16.66	2.57	n.a.	n.a.
V	49.26	24.65	58.99	11.02	n.a.		16.87	32.17	0.43	0.51	n.a.	n.a.
Cr	2603.61	1006.80	2441.89	758.46	n.a.		187.46	268.41	n.a.		n.a.	n.a.
Mn	960.57	378.12	900.97	250.75	n.a.		89.54	47.68	n.a.		n.a.	n.a.
Fe	21258.35	17406.18	21268.28	16881.37	n.a.		35362	31922	147.5	22.7	n.a.	n.a.
Co	n.a.		n.a.		n.a.		n.a.	0.090	0.057	n.a.	n.a.	n.a.
Ni	366.05	515.53	219.40	291.81	n.a.		3101.97	3432.57	3.83	3.57	n.a.	n.a.
Cu	16.82	14.92	7.90	4.27	n.a.		20.74	13.43	3.72	0.06	n.a.	n.a.
Sr	2.52	2.91	3.17	7.94	n.a.		0.17	0.07	0.14	0.27	n.a.	n.a.
Y	1.08	1.29	0.409	0.433	n.a.		0.46	0.06	0.62	0.02	n.a.	n.a.
Zr	6.59	5.96	1.38	1.55	n.a.		1.06	1.07	0.70	0.20	n.a.	n.a.
Nb	n.a.		n.a.		n.a.		n.a.		b.d.l.	0.004	n.a.	n.a.
La	0.246	0.255	0.082	0.062	b.d.l.		0.020	b.d.l.	0.008	0.005	0.001	0.000
Ce	0.733	0.729	0.192	0.155	b.d.l.		0.030	0.008	0.045	0.077	0.004	0.001
Pr	0.080	0.081	0.030	0.021	b.d.l.		b.d.l.	b.d.l.	0.003	0.002	0.001	0.000
Nd	0.419	0.456	0.182	0.131	b.d.l.		b.d.l.	b.d.l.	0.021	0.004	0.005	0.001
Sm	0.092	0.052	0.057	0.017	b.d.l.		b.d.l.	b.d.l.	0.011	0.001	0.004	0.001
Eu	0.021	0.006	0.030	0.018	b.d.l.		b.d.l.	b.d.l.	0.004		0.000	0.000
Gd	0.257	0.226	0.131	0.104	b.d.l.		b.d.l.	b.d.l.	0.019		0.015	0.001
Tb	0.035	0.036	0.018	0.011	b.d.l.		b.d.l.	0.006	0.005	0.001	0.004	0.000
Dy	0.236	0.256	0.120	0.077	b.d.l.		0.039	0.036	0.010	0.008	0.048	0.002
Ho	0.046	0.052	0.022	0.019	b.d.l.		0.013	0.012	0.016	0.001	0.015	0.001
Er	0.140	0.144	0.074	0.056	b.d.l.		0.033	0.042	0.010	0.004	0.064	0.004
Tm	0.023	0.023	0.012	0.006	b.d.l.		0.009	0.010	0.002	0.015	0.014	0.001
Yb	0.104	0.097	0.056	0.033	b.d.l.		0.075	0.085	0.003	0.005	0.119	0.006
Lu	0.028	0.024	0.014	0.009	b.d.l.		0.012	0.017	0.004	0.002	0.024	0.001
Hf	0.195	0.137	0.075	0.058	b.d.l.		0.071	0.073	0.042	0.009	n.a.	n.a.
Ta	n.a.		n.a.		n.a.		n.a.	b.d.l.	b.d.l.		n.a.	n.a.
Pb	0.214	0.209	0.217	0.242	b.d.l.		0.088	0.068	0.104	0.098	n.a.	n.a.
Th	0.052	0.042	0.025	0.016	b.d.l.		0.011	0.013	0.008	0.001	n.a.	n.a.
U	0.031	0.019	0.018	0.008	b.d.l.		b.d.l.	0.005	0.000		n.a.	n.a.

Table 3: Composition of oldhamites of EC chondrites (major elements by electron microprobe; trace elements by laser ablation ICP-MS).

	ALH77295 EH3	SAH97096 EH3	ABEE EH4	ST MARKS EH5	MS17 EL3	MS177 EL3	ADRAR BOUS EL5	ATLANTA EL6	HVITITIS EL6	NWA974 EL6	YILMIA EL6
ELECTRON MICROPROBE DATA (wt%)											
n	7	1 σ	8	1 σ	no data	no data	5	1 σ	6	1 σ	1 σ
Ti				b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2
Cr				b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Fe	0.784	0.315	0.609	0.232	0.279	0.479	1.057	0.064	0.276	0.031	0.353
Mn	0.189	0.033	0.136	0.023	0.472	0.772	1.380	0.030	1.385	0.095	0.075
Mg	0.513	0.093	0.519	0.058	0.899	0.147	0.390	0.017	0.462	0.044	1.286
Ca	54.400	0.252	54.288	0.242	52.34	0.46	50.504	0.199	52.540	0.657	0.439
Ni				b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.a.	b.d.l.	51.764
S	44.100	0.316	44.450	0.177	42.850	0.934	42.330	0.676	42.855	0.934	b.d.l.
total	99.986			96.889			95.897		97.544	97.330	42.265
											96.133
LASER ABLATION ICP-MS DATA (ppm)											
n	no data	no data	8	1 σ	12	1 σ	11	1 σ	8	1 σ	1 σ
Mg			14537	6743	n.a.	n.a.	n.a.	5799	964	14	1 σ
Si			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4046	3532	716
Sc			38.31	5.42	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1537	1537	378
Ti			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	14.48	11.23	0.95
V			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6.95	3.94	1.63
Cr			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.85	0.80	0.63
Mn			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	80.21	56.58	14.76
Ni			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	13438	11120	1406
Y			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	851	38.8	58.6
Zr			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	129.9	105.2	9.2
Nb			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6.36	3.06	1.59
La			12.93	2.82	n.a.	n.a.	23.09	2.12	b.d.l.	<0.09	
Ce			33.87	4.91	55.27	3.51	56.63	5.93	22.56	21.02	1.52
Pr			n.a.	n.a.	8.07	0.51	8.36	0.95	59.45	1.62	3.89
Nd			26.19	3.04	42.26	2.37	43.03	4.34	9.31	8.23	0.52
Sm			8.70	1.18	7.44	1.20	13.51	1.44	52.41	45.32	3.36
Eu			2.11	0.43	2.82	0.49	17.02	0.88	17.02	14.64	0.88
Gd			10.84	1.37	9.57	1.09	17.69	1.36	17.02	15.6	0.15
Tb			n.a.	n.a.	3.53	0.20	3.13	0.24	23.98	19.99	2.16
Dy			11.89	1.01	25.38	1.63	20.36	1.54	4.23	3.48	0.21
Ho			n.a.	n.a.	5.32	0.25	5.32	0.34	28.08	23.24	1.98
Er			7.44	1.13	15.74	0.85	4.32	0.31	6.04	4.90	0.39
Tm			n.a.	n.a.	2.25	0.12	11.61	0.92	16.00	13.01	1.20
Yb			7.13	0.72	2.25	0.12	1.61	0.14	2.18	1.78	0.17
Lu			1.06	0.18	15.52	0.88	10.82	0.85	14.10	11.46	0.99
Hf			n.a.	n.a.	2.06	0.14	1.41	0.11	1.90	1.53	0.22
Ta			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.41	0.30	0.08
Pb			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	b.d.l.	<0.060	
Th			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	200.19	41.30	6.07	5.38	0.77
U			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.44	0.08	2.30	1.82	0.21
							0.49	0.06	0.56	0.53	0.06
CI-normalized											
La			55.09	50.45	89.98		98.40		96.14	89.57	
Ce			56.15	48.14	91.63		93.89		98.55	91.34	
Pr				48.54	90.55		93.85		104.49	92.41	
Nd			57.88	49.43	93.41		95.11		107.16	100.17	
Sm			59.12	50.57	100.93		91.84		115.67	99.53	
Eu			37.68	50.33	48.65		34.22		30.00	27.83	
Gd			55.16	48.66	100.97		89.96		121.95	101.67	
Tb				48.12	97.27		86.35		116.43	95.81	
Dy			48.98	48.21	104.56		83.91		115.71	95.74	
Ho				46.94	95.68		77.68		108.66	88.04	
Er			46.80	45.15	95.08		73.06		100.69	81.89	
Tm				44.21	92.91		66.62		90.17	73.42	
Yb			43.86	46.86	95.53		66.60		86.76	79.71	
Lu			43.61	47.22	84.62		57.92		78.01	63.03	

Table 4: Composition of troilites of EC chondrites (major elements by electron microprobe; trace elements by laser ablation ICP-MS).

wt%	ALH77295 EH3		SAH97096 EH3		ABEE EH4	ST MARK'S EH5		MS17 EL3	MS177 EL3	ADRAR BOUS EL5	ATLANTA EL6	HVITTTIS EL6	KHAIRPUR EL6	NWA974 EL6	YILMIA EL6		
n	8	1 σ	10	1 σ	8	1 σ	10	1 σ	no data	9	1 σ	11	1 σ	7	1 σ	3	1 σ
Ti	0.229	0.054	0.202	0.048	0.372	0.113	0.281	0.055	no data	0.381	0.012	0.545	0.021	0.589	0.047	0.658	0.074
Cr	0.450	0.069	1.799	0.342	2.038	0.298	1.730	0.635	0.381	2.644	0.036	1.192	0.229	1.014	0.216	0.786	0.132
Fe	61.149	0.569	58.992	0.624	58.207	0.623	60.297	1.163	57.666	0.759	0.759	61.190	0.521	60.887	0.395	60.945	0.793
Mn	0.025	0.016	0.084	0.015	0.194	0.039	0.098	0.036	0.873	0.073	0.073	0.120	0.023	0.053	0.028	0.051	0.016
Mg	b.d.l.		b.d.l.		0.049	0.015	b.d.l.		b.d.l.	b.d.l.		b.d.l.		b.d.l.		b.d.l.	
Ca	b.d.l.		b.d.l.		0.078	0.112	b.d.l.		b.d.l.	b.d.l.		b.d.l.		b.d.l.		b.d.l.	
Ni	b.d.l.		b.d.l.		0.105	0.023	b.d.l.		0.159	0.024	0.024	0.042	0.028	n.a.	0.026	0.022	0.033
S	35.949	0.355	36.333	0.163	36.983	0.243	36.142	0.154	36.334	0.261	0.261	36.103	0.243	36.208	0.252	36.337	0.420
total	97.802		97.410		98.025		98.548		98.081			99.192		98.750		98.809	
LASER ABLATION ICP-MS DATA (ppm)																	
n	7	1 σ	12	1 σ	6	1 σ	6	1 σ	5	1 σ	10	1 σ	13	1 σ	7	1 σ	no data
Sc	0.238	0.02	0.198	0.011	2.29	1.37	0.51	0.28	1.94	0.27	5.19	2.84	1.194	0.633	1.21	0.53	1.31
Ti	1953	421	1615	218	4292	851	2728	287	2961	72	2961	217	4986	370	5895	5014	493
V	247	41	217	29	580	64	359	30	333	13	357	25	562	46	619	590	60
Cr	5128	781	14504	5706	22155	1442	19360	3467	23422	1748	22480	1675	26043	9854	14530	36678	28149
Mn	309	24	1058	450	2793	264	1488	374	2188	561	14613	1204	12856	1753	630	2809	2117
Co	21	30	44	99	167	24	7	2	5	2	171	23	3	3	0.32	0.23	0.32
Ni	626	675	606	1134	1302	252	194	44	323	186	1604	205	546	182	308	450	206
Cu	127	32	384	240	808	136	509	113	577	38	693	65	609	132	621	152	621
Zr	0.296	0.40	0.229	0.165	7.34	1.23	1.106	0.420	26.66	0.58	24.31	1.60	28.489	2.742	37.45	35.76	4.52
Nb	0.855	0.60	1.021	0.354	3.12	0.47	1.626	0.200	2.16	0.11	1.78	0.11	2.574	0.246	2.92	2.59	0.33
Lu	b.d.l.		b.d.l.		b.d.l.		0.012	0.006	b.d.l.		0.322	0.09	b.d.l.		b.d.l.	n.a.	
Hf	b.d.l.		b.d.l.		b.d.l.		0.056	0.004	0.344		0.101	0.016	0.051	0.067	0.469	0.176	0.087
Ta	b.d.l.		b.d.l.		b.d.l.		0.025	0.004	0.115	0.016	0.101	0.01	0.126	0.021	0.145	0.139	0.017
Pb	0.59	0.68	0.148	0.112	0.78	0.35	b.d.l.		0.332	0.067	2.12	1.32	0.962	1.524	b.d.l.	0.045	0.027

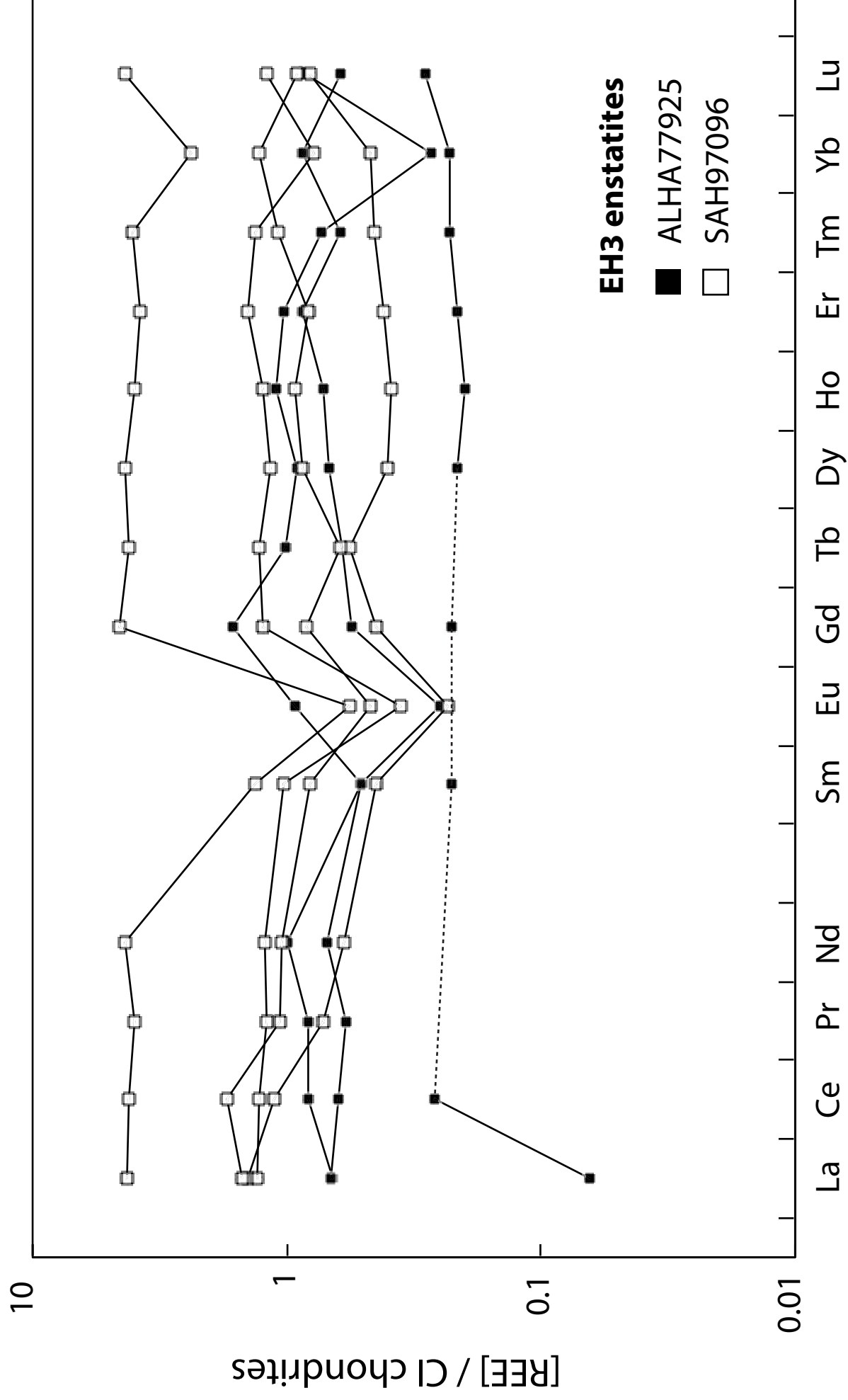


FIGURE 1

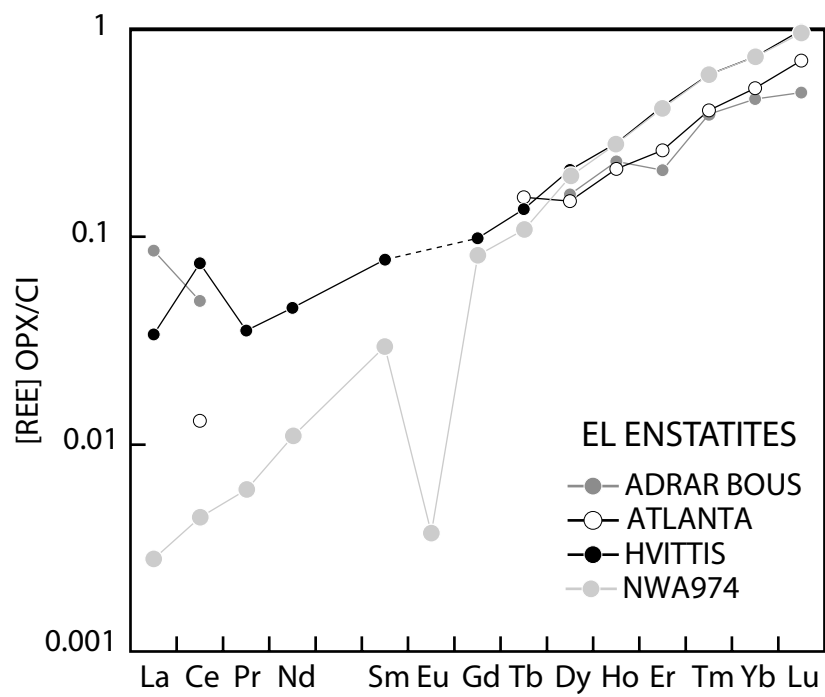


FIGURE 2A

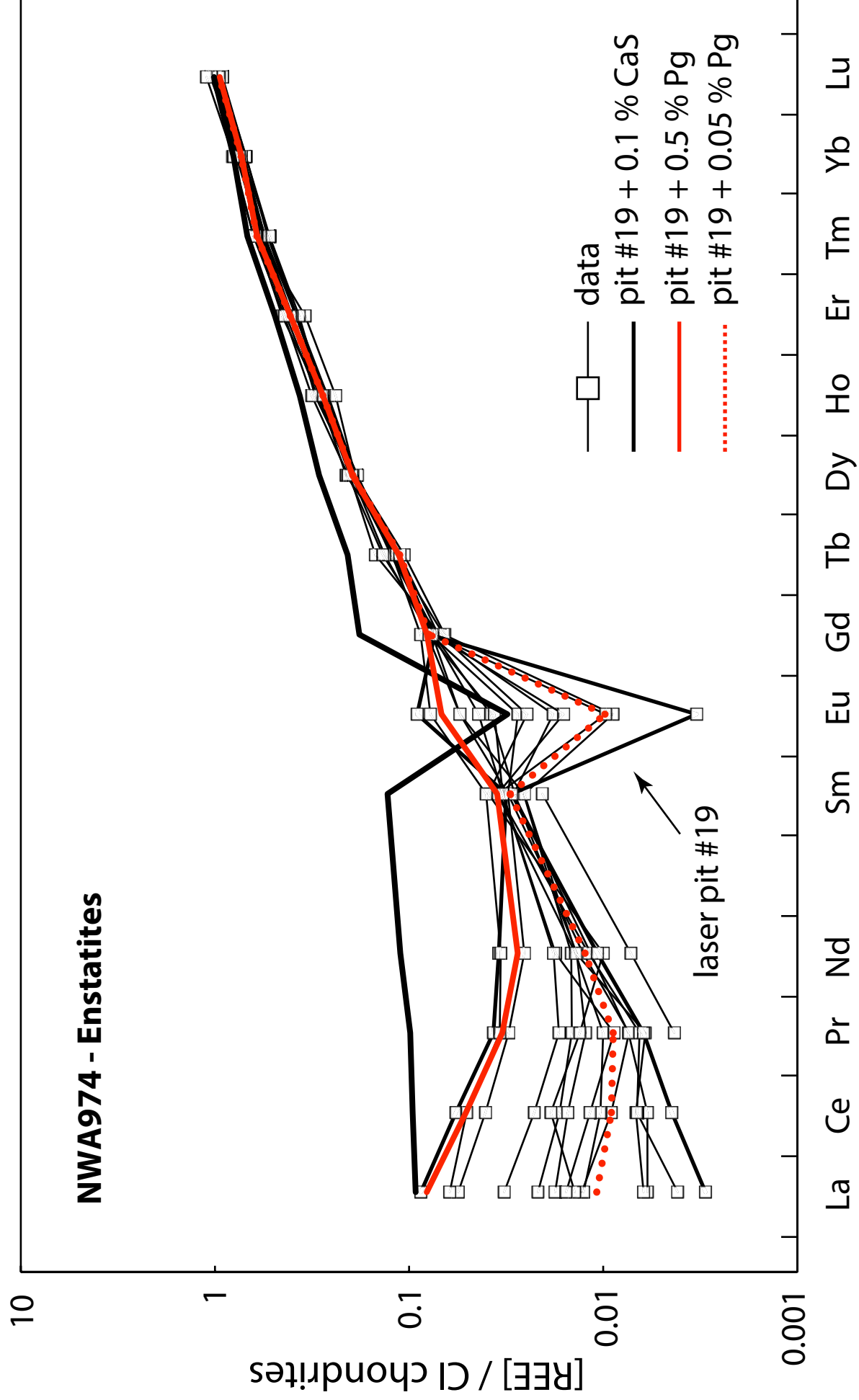


FIGURE 2B

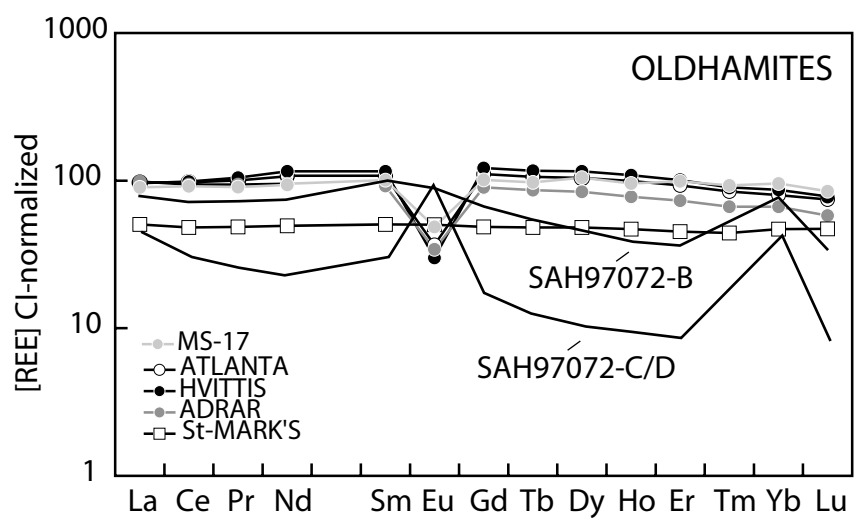


FIGURE 3

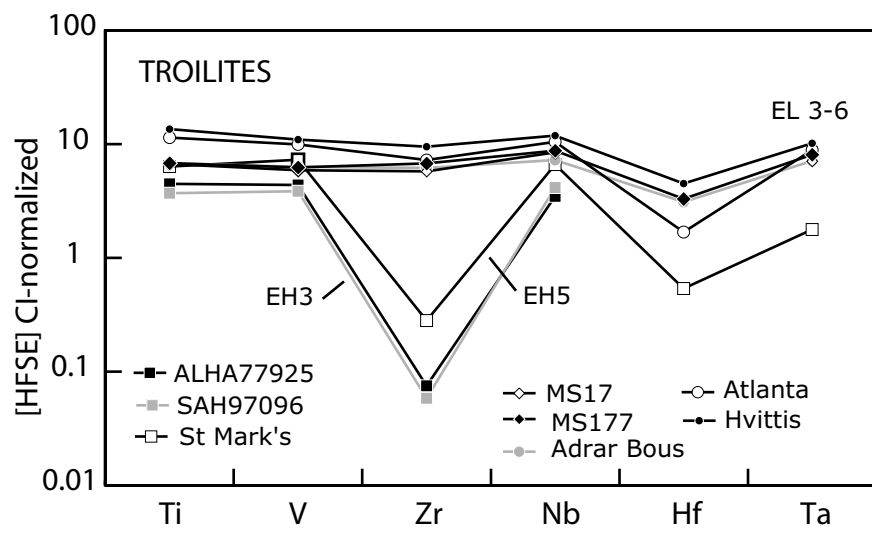


FIGURE 4

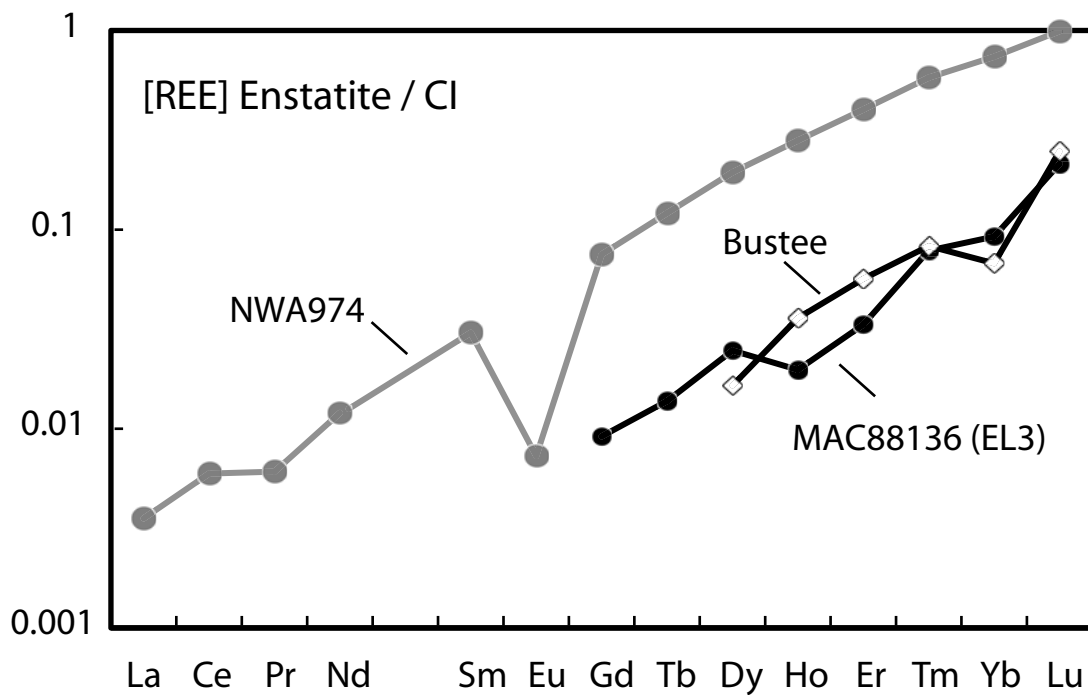


FIGURE 5A

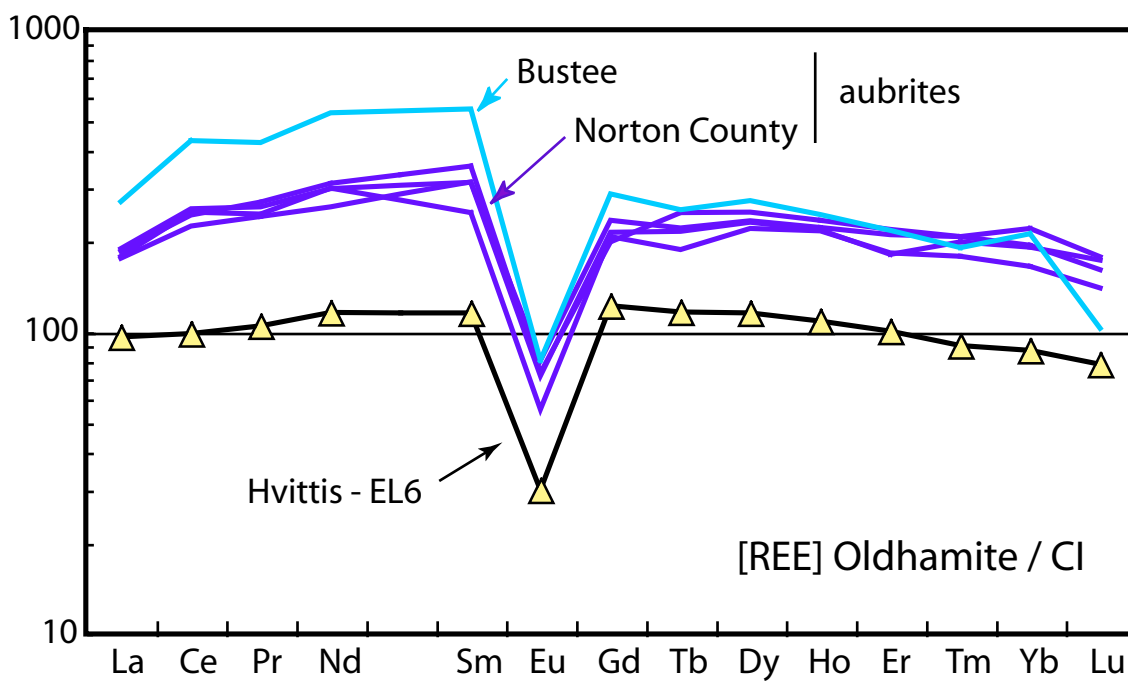


FIGURE 5B

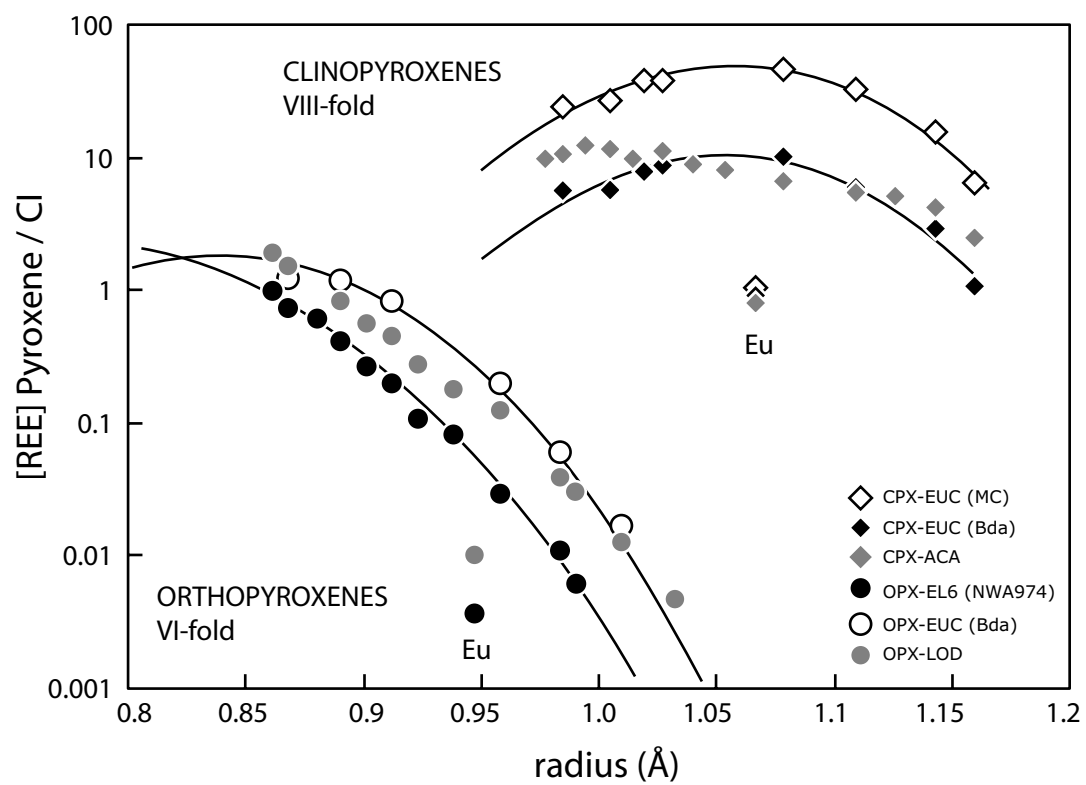


FIGURE 6

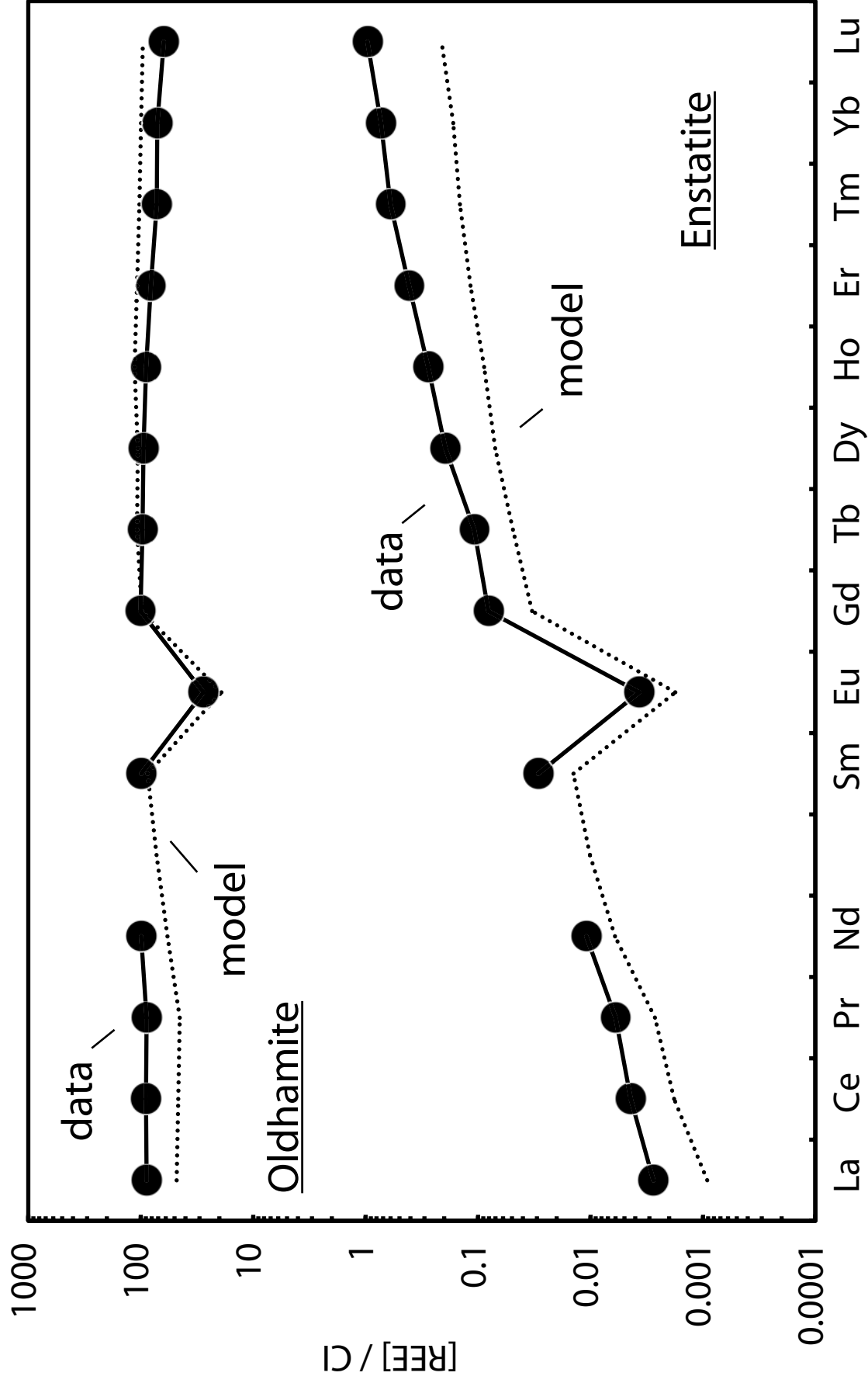


FIGURE 7

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience	1082		1083		1083b		1083c		1093		1093b		1133	
Sil. Liq.	Na=2	1 σ	Na=3	1 σ	Na=3	1 σ	Na=4	1 σ	Na=3	1 σ	Na=5	1 σ	Na=3	1 σ
Si	32.59	0.39	28.38	0.24	29.31	0.18	27.56	0.17	28.33	0.42	28.33	0.22	29.93	0.18
Ti	0.09	0.00	0.08	0.01	0.09	0.02	0.10	0.03	0.03	0.03	0.07	0.04	0.06	0.04
Al	2.66	0.08	2.90	0.06	2.82	0.10	2.71	0.06	3.31	0.42	3.47	0.17	1.51	0.04
Cr	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.07	0.03	0.05	0.05	0.09	0.03	0.01	0.01
Fe	0.17	0.01	0.22	0.06	0.18	0.04	0.12	0.03	0.16	0.09	0.23	0.08	0.28	0.03
Mn	0.11	0.00	0.08	0.01	0.07	0.02	0.13	0.04	0.15	0.07	0.19	0.06	0.09	0.02
Mg	9.40	0.24	12.65	0.06	12.19	0.28	11.85	0.13	10.08	3.04	9.25	1.00	17.27	0.16
Ca	3.21	0.05	3.96	0.02	3.92	0.26	4.07	0.07	5.09	1.47	5.50	0.44	1.37	0.09
Na	0.21	0.01	1.82	0.05	1.73	0.06	1.73	0.11	1.36	0.29	1.74	0.10	0.55	0.07
K	0.27	0.01	0.41	0.02	0.41	0.03	0.46	0.03	0.69	0.14	0.72	0.03	0.10	0.07
Ni	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.02	0.03	n.a.	-	0.08	0.02	0.02	0.02
S	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	8.97	0.26	n.a.	-	5.18	0.52	1.96	0.10
O	47.24	0.38	45.69	0.29	46.31	0.19	39.54	0.28	44.62	1.36	43.12	0.10	46.44	0.12
Total	95.96	0.65	96.21	0.53	97.05	0.73	97.34	0.86	93.87	2.63	97.96	0.16	99.58	0.33
Opx														
Si	Na=3	1 σ	Na=5	1 σ	Na=6	1 σ	Na=4	1 σ	Na=2	1 σ	Na=4	1 σ	Na=4	1 σ
Si	27.84	0.22	28.07	0.12	27.81	0.19	27.49	0.23	27.95	0.01	27.60	0.22	28.29	0.10
Ti	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02
Al	0.49	0.04	0.16	0.05	1.00	0.14	0.84	0.25	1.32	0.01	1.20	0.11	0.43	0.03
Cr	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
Fe	0.12	0.05	0.14	0.05	0.11	0.03	0.09	0.04	0.42	0.02	0.14	0.07	0.08	0.03
Mn	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.03	0.05	0.01	0.04	0.02
Mg	23.18	0.31	23.43	0.19	22.76	0.14	22.71	0.42	22.33	0.06	22.39	0.22	23.29	0.13
Ca	0.20	0.03	0.61	0.03	0.39	0.10	0.48	0.12	0.81	0.04	0.78	0.12	0.22	0.03
Na	0.01	0.00	0.01	0.02	0.17	0.02	0.14	0.06	0.23	0.02	0.25	0.05	0.07	0.01
K	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
Ni	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.00	0.00	n.a.	-	0.01	0.01	0.00	0.01
S	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.20	0.16	n.a.	-	0.00	0.01	n.a.	-
O	47.56	0.34	47.84	0.21	47.82	0.28	47.48	0.34	48.27	0.02	47.74	0.26	48.11	0.18
Total	99.47	0.74	100.31	0.42	100.10	0.54	99.48	0.61	101.40	0.03	100.22	0.51	100.56	0.38

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience		1082		1083		1083b		1083c		1093		1093b		1133	
Métal	Na=2	1σ	Na=3	1σ	Na=4	1σ	Na=4	1σ	Na=3	Na=2	1σ	Na=3	1σ	Na=3	1σ
Si	18.58	0.62	22.28	0.78	22.28	0.42	22.21	1.13	16.43	16.60	0.25	16.60	0.18	12.43	1.71
Ti	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.01	0.00	n.a.	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Al	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	n.a.	-	n.a.	-	0.00	0.00
Cr	0.07	0.03	0.26	0.07	0.27	0.09	0.30	0.09	0.19	0.19	0.02	0.19	0.02	0.19	0.03
Fe	76.35	0.94	72.22	2.35	71.62	0.14	71.52	0.75	75.10	75.22	0.04	75.22	0.45	78.75	0.70
Mn	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.05	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.01	0.01	n.a.	-	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Ca	n.a.	-	n.a.	-	0.02	0.01	0.00	0.00	n.a.	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Na	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
K	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.00	0.00	n.a.	0.00	-	0.00	0.00	n.a.	-
Ni	4.52	0.42	4.53	1.50	4.99	0.50	4.95	0.46	5.19	5.38	0.12	5.38	0.10	5.11	0.14
S	n.a.	-	n.a.	-	0.31	0.14	0.35	0.05	0.88	0.88	0.17	0.88	0.08	1.01	0.07
O	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.25	0.01	n.a.	0.21	-	0.21	0.01	0.44	0.32
Nb	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Ta	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Total	99.53	0.12	99.32	0.06	99.50	0.89	99.61	0.29	97.85	98.51	0.19	98.51	0.26	97.96	0.77
Sulfure															
Si	-	-	Na=5	1σ	Na=4	1σ	Na=3	1σ	Na=3	Na=3	1σ	Na=3	1σ	Na=3	1σ
Si	-	-	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	1.49	0.12	1.65	0.12	0.13	0.50	0.27
Ti	-	-	n.a.	-	n.a.	-	1.53	0.08	n.a.	0.72	-	0.72	0.12	0.54	0.15
Al	-	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Cr	-	-	3.33	0.19	3.11	0.18	3.33	0.14	2.46	2.70	0.27	2.70	0.41	2.96	0.59
Fe	-	-	14.00	0.22	14.40	0.53	14.30	0.85	57.53	56.31	3.41	56.31	0.80	57.26	0.27
Mn	-	-	6.12	0.39	6.13	0.37	5.90	0.30	1.42	1.65	0.30	1.65	0.16	1.73	0.17
Mg	-	-	21.53	0.39	22.95	0.19	22.41	0.61	0.03	0.05	0.05	0.05	0.07	0.01	0.01
Ca	-	-	2.29	0.16	2.33	0.16	2.29	0.08	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02
Na	-	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
K	-	-	0.01	0.02	n.a.	-	0.00	0.00	n.a.	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Ni	-	-	0.04	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02	0.91	0.33	0.41	0.33	0.07	0.29	0.16
S	-	-	46.79	0.33	46.65	0.16	46.73	0.53	32.54	36.33	2.84	36.33	0.56	36.38	0.81
O	-	-	n.a.	-	n.a.	-	1.12	0.53	n.a.	0.16	-	0.16	0.06	n.a.	-
Total	-	-	94.17	0.50	95.63	0.33	97.69	1.17	96.39	98.38	3.06	98.38	1.26	99.69	1.16

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience	1135		1136		1136b		1137		1140		1141		1143	
Sil. Liq.	Na=3	1 σ	Na=4	1 σ	Na=3	1 σ	Na=2	1 σ	Na=3	1 σ	Na=4	1 σ	Na=4	1 σ
Si	30.66	0.63	31.26	0.30	31.60	0.33	23.78	0.15	33.02	0.50	33.39	3.07	32.83	4.48
Ti	0.05	0.04	0.09	0.07	0.05	0.03	0.25	0.02	0.06	0.05	0.09	0.01	0.05	0.01
Al	2.09	0.05	2.83	0.22	2.91	0.15	2.44	0.01	1.43	0.07	1.37	0.12	3.37	0.82
Cr	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.28	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe	0.24	0.05	0.54	0.06	0.50	0.05	8.61	0.34	0.08	0.01	0.08	0.04	0.24	0.06
Mn	0.14	0.04	0.18	0.03	0.05	0.04	0.28	0.01	0.08	0.02	0.05	0.03	0.04	0.03
Mg	13.76	0.06	10.54	0.54	10.28	0.31	13.60	0.13	15.10	0.14	15.23	1.11	9.94	1.14
Ca	2.21	0.07	2.98	0.18	2.86	0.07	2.85	0.09	1.41	0.07	1.48	0.12	3.28	0.87
Na	1.05	0.09	1.66	0.11	1.69	0.02	1.37	0.11	0.43	0.01	0.54	0.04	1.37	0.38
K	0.20	0.03	0.40	0.07	0.39	0.04	0.35	0.06	0.14	0.06	0.10	0.04	0.32	0.05
Ni	0.00	0.00	0.04	0.05	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
S	3.79	0.09	n.a.		0.37	0.05	0.03	0.03	3.69	0.21	2.99	0.19	9.26	1.95
O	41.04	0.39	47.20	0.43	46.18	0.32	43.86	0.13	41.33	1.31	42.53	3.93	35.54	3.51
Total	95.26	0.49	97.75	0.94	96.90	0.73	97.71	0.28	96.77	0.79	97.84	2.43	96.26	2.63
Opx	Na=5	1σ	Na=3	1σ	Na=3	1σ	Na=4	1σ	-	-	Na=5	1σ	Na=4	1σ
Si	28.45	0.24	28.21	0.11	28.22	0.33	27.35	0.24	-	-	28.18	0.11	27.24	0.34
Ti	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	-	-	0.02	0.01	0.01	0.01
Al	0.40	0.04	0.86	0.08	0.13	0.04	0.82	0.10	-	-	0.42	0.03	0.75	0.50
Cr	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.20	0.02	-	-	0.01	0.01	0.01	0.02
Fe	0.10	0.04	0.56	0.30	0.17	0.06	4.50	0.11	-	-	0.06	0.03	0.23	0.11
Mn	0.06	0.01	0.09	0.01	0.02	0.02	0.15	0.01	-	-	0.02	0.01	0.01	0.02
Mg	23.46	0.25	22.53	0.26	23.72	0.27	20.04	0.15	-	-	23.62	0.07	23.19	0.39
Ca	0.22	0.04	0.62	0.06	0.59	0.06	0.60	0.05	-	-	0.21	0.02	0.41	0.15
Na	0.06	0.01	0.22	0.02	0.01	0.01	0.30	0.03	-	-	0.06	0.01	0.09	0.06
K	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	-	-	0.01	0.01	0.00	0.00
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	-	-	0.01	0.02	0.01	0.02
S	n.a.	-	n.a.	-	0.00	0.00	n.a.	-	-	-	n.a.	-	0.01	0.01
O	48.39	0.42	48.26	0.25	47.82	0.05	46.86	0.30	-	-	48.16	0.15	47.25	0.39
Total	101.19	0.88	101.37	0.71	100.71	0.36	100.87	0.63	-	-	100.77	0.33	99.21	0.79

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience	1135		1136		1136b		1137		1140		1141		1143	
Métal	Na=4	1 σ	Na=3	1 σ	Na=3	1 σ	Na=3	1 σ	Na=3	1 σ	Na=2	1 σ	Na=3	1 σ
Si	16.96	0.47	4.42	0.19	4.34	0.11	0.01	0.00	41.17	1.00	26.69	0.31	33.50	0.16
Ti	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.09	0.04	0.00	0.00	0.07	0.01
Al	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.01	0.00	n.a.	-	0.01	0.00	n.a.	-
Cr	0.16	0.08	0.14	0.03	0.17	0.02	0.06	0.01	0.39	0.02	0.23	0.03	0.33	0.02
Fe	75.89	1.11	83.23	1.06	82.15	0.30	81.95	0.47	52.55	1.78	67.36	0.92	61.73	0.08
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.25	0.00	0.02	0.03	0.12	0.01
Mg	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00
Ca	n.a.	-	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
K	0.00	0.00	n.a.	-	0.01	0.01	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	0.00	0.00
Ni	5.20	0.65	5.66	0.13	5.62	0.15	6.60	1.51	3.64	0.11	4.77	0.07	4.45	0.06
S	0.32	0.08	1.45	0.39	1.46	0.13	5.75	2.37	0.04	0.04	0.18	0.05	0.04	0.01
O	0.07	0.07	0.24	0.20	0.51	0.02	0.24	0.02	n.a.	-	0.35	0.02	0.22	0.03
Nb	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Ta	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Total	98.62	0.50	95.20	0.97	94.28	0.17	94.65	0.36	98.13	1.42	99.64	0.55	100.48	0.14
Sulfure	Na=5	1 σ	Na=1	1 σ	Na=3	1 σ	Na=3	1 σ	-	-	-	-	-	-
Si	1.28	1.46	0.21	0.03	0.54	0.43	0.02	0.00	-	-	-	-	-	-
Ti	0.62	0.29	0.40	0.08	0.44	0.21	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
Al	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	-	-	-	-	-	-
Cr	4.02	1.18	1.61	0.16	1.77	0.61	0.18	0.07	-	-	-	-	-	-
Fe	54.24	2.52	59.77	1.12	62.24	3.49	62.16	0.46	-	-	-	-	-	-
Mn	1.54	0.24	1.09	0.14	1.17	0.36	0.03	0.02	-	-	-	-	-	-
Mg	0.35	0.52	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
Ca	0.02	0.01	0.05	0.05	0.00	0.00	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
Na	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	-	-	-	-	-	-
K	0.01	0.02	0.01	0.05	0.00	0.00	0.01	0.02	-	-	-	-	-	-
Ni	0.49	0.42	0.49	0.13	1.20	0.71	1.41	0.79	-	-	-	-	-	-
S	34.50	3.36	35.73	0.87	30.00	5.48	35.31	1.89	-	-	-	-	-	-
O	n.a.	-	n.a.	-	0.47	0.03	n.a.	-	-	-	-	-	-	-
Total	97.07	2.43	99.36	0.00	97.85	1.55	99.15	0.82	-	-	-	-	-	-

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience		1162		1165		1169g		1169d		1178		1183		1184	
Sil. Liq.		Na=7	1σ	Na=5	1σ	Na=1	1σ	Na=3	1σ	Na=4	1σ	Na=6	1σ	Na=5	1σ
Si		31.30	1.10	30.00	0.15	33.37	0.62	28.45	0.52	28.63	0.20	24.38	0.36	30.26	0.47
Ti		0.01	0.02	0.02	0.04	0.00	0.07	0.03	0.05	0.02	0.01	0.15	0.03	0.03	0.02
Al		1.14	0.07	1.43	0.07	8.67	0.23	3.36	0.37	2.00	0.03	2.14	0.17	2.38	0.11
Cr		0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.09	0.11	0.05	0.04	0.03	0.26	0.06	0.00	0.00
Fe		0.09	0.05	0.06	0.02	0.17	0.16	0.14	0.13	0.03	0.02	7.89	0.62	0.09	0.06
Mn		0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.09	0.18	0.02	0.01	0.01	0.19	0.04	0.01	0.01
Mg		17.70	0.80	15.61	0.12	0.79	0.13	7.54	2.17	15.15	0.25	15.36	0.34	13.19	0.57
Ca		1.15	0.12	1.43	0.05	1.95	0.29	3.30	0.66	1.80	0.07	1.98	0.08	2.42	0.05
Na		0.43	0.05	0.42	0.10	3.73	0.37	2.30	0.58	0.93	0.06	1.26	0.05	1.26	0.11
K		0.08	0.02	0.12	0.01	0.26	0.14	0.38	0.08	0.14	0.04	0.27	0.10	0.24	0.04
Ni		0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.11	0.05	0.04	0.00	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02
S		2.82	0.36	7.31	0.17	0.68	0.30	4.95	4.76	10.10	0.13	0.11	0.06	7.80	0.36
O		51.79	0.88	40.92	0.29	48.38	1.84	43.58	4.73	39.51	0.53	45.10	0.97	42.81	1.28
Total		106.58	1.50	97.38	0.53	98.08		94.35	2.03	98.37	0.66	99.12	1.00	100.51	1.72
Opx		-	-	Na=3	1σ	Na=2	1σ	Na=3	1σ	Na=4	1σ	Na=4	1σ	Na=6	1σ
Si		-	-	28.44	0.71	27.47	0.57	27.73	0.30	27.65	0.13	26.61	0.11	27.66	0.07
Ti		-	-	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00
Al		-	-	0.26	0.03	0.10	0.00	0.34	0.40	0.39	0.04	0.52	0.01	0.44	0.31
Cr		-	-	0.00	0.01	0.01	0.00	0.06	0.10	0.00	0.00	0.18	0.01	0.01	0.01
Fe		-	-	0.01	0.01	0.12	0.01	0.07	0.05	0.04	0.02	3.72	0.20	0.13	0.09
Mn		-	-	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.04	0.01	0.00	0.13	0.01	0.00	0.00
Mg		-	-	23.44	0.50	23.55	0.46	23.33	0.97	23.86	0.13	21.13	0.15	23.47	0.18
Ca		-	-	0.13	0.01	0.67	0.01	0.58	0.01	0.10	0.00	0.38	0.01	0.43	0.22
Na		-	-	0.03	0.03	0.00	0.00	0.04	0.06	0.04	0.01	0.15	0.02	0.05	0.03
K		-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01
Ni		-	-	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
S		-	-	0.04	0.04	n.a	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
O		-	-	48.13	0.50	49.37	1.98	47.43	0.49	47.94	0.28	47.03	0.23	47.87	0.28
Total		-	-	100.52	0.70	101.32	0.95	99.66	0.94	100.05	0.33	99.90	0.18	100.06	0.37

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience	1162		1165		1169g		1169d		1178		1183		1184	
Métal	Na=4	1σ	Na=3	1σ	Na=5	1σ	Na=1	1σ	Na=4	1σ	Na=3	1σ	Na=4	1σ
Si	42.57	1.19	44.89	0.89	33.32	0.24	18.66	0.21	41.21	0.21	0.00	0.01	53.09	0.70
Ti	0.05	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.05	0.02	0.01	0.01	0.12	0.05
Al	n.a.	-	n.a.	-	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Cr	0.37	0.04	0.29	0.02	0.35	0.06	0.15	0.08	0.22	0.02	0.11	0.01	0.34	0.04
Fe	53.36	0.44	51.68	0.81	63.38	0.80	76.22	1.05	54.45	0.45	83.26	1.45	41.50	0.33
Mn	0.31	0.02	0.18	0.02	0.07	0.01	0.00	0.05	0.19	0.03	0.01	0.00	0.31	0.02
Mg	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Na	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
K	0.01	0.01	0.00	0.00	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Ni	3.52	0.38	3.31	0.22	3.20	0.73	4.86	0.20	3.17	0.01	5.25	0.90	2.70	0.11
S	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.04	0.30	0.11	0.03	0.02	2.97	0.95	0.08	0.06
O	0.31	0.08	0.51	0.26	0.39	0.27	0.30	0.10	0.03	0.02	0.20	0.04	0.46	0.16
Nb	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Ta	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Total	100.54	0.97	100.91	0.17	100.76	0.42	100.53		99.58	0.55	91.82	0.68	98.60	0.76
Sulfure														
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Na=2	1σ	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.00	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	0.05	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	69.53	1.67	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	n.a.	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	n.a.	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.91	1.00	-	-
O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21.48	3.19	-	-
Total	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.40	0.01	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97.43	0.59	-	-

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience		1187*		1188*		1198**		1207		1210		1211**		1212	
Sil.	Liq.	Na=3	1σ	Na=4	1σ	Na=4	1σ	Na=4	1σ	Na=4	1σ	Na=6	1σ	Na=4	1σ
Si		0.67	0.79	23.08	0.62	19.22	0.15	30.55	0.25	29.48	0.15	26.60	0.14	30.93	0.33
Ti		0.03	0.03	0.06	0.01	0.40	0.04	0.09	0.05	0.03	0.03	0.08	0.05	0.07	0.03
Al		0.06	0.03	3.05	0.31	8.10	0.08	3.41	0.38	1.43	0.08	5.27	0.12	2.25	0.06
Cr		0.03	0.02	0.00	0.01	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.10	0.04	0.02	0.02
Fe		0.30	0.01	0.26	0.08	10.02	0.23	0.36	0.10	0.37	0.08	0.46	0.10	0.36	0.08
Mn		0.01	0.01	0.13	0.02	0.10	0.02	0.20	0.07	0.13	0.04	0.03	0.02	0.15	0.06
Mg		36.27	0.67	15.69	1.99	8.78	0.16	9.44	0.56	17.38	0.18	9.76	0.07	12.81	0.18
Ca		5.34	0.61	5.08	0.38	7.53	0.15	3.51	0.15	1.28	0.06	5.30	0.15	2.44	0.08
Na		0.51	0.05	3.79	0.42	1.44	0.03	1.89	0.20	0.81	0.05	1.05	0.05	1.24	0.08
K		0.04	0.03	0.58	0.07	0.04	0.03	0.53	0.10	0.10	0.04	0.04	0.03	0.23	0.02
Ni		0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
S		50.89	1.60	n.a.		0.13	0.05	0.95	0.06	2.04	0.13	1.30	0.14	1.35	0.10
O		4.42	0.94	37.39	0.27	43.06	0.09	44.71	1.33	45.82	0.05	44.22	0.47	46.53	0.86
Total		98.58	3.00	89.15	0.77	98.86	0.65	95.71	0.90	98.90	0.24	94.23	0.66	98.07	0.55
Opx		-	-	Na=5	1σ	-	-	Na=3	1σ	Na=4	1σ	-	-	Na=4	1σ
Si		-	-	27.25	0.31	-	-	28.25	0.14	28.15	0.27	-	-	28.08	0.06
Ti		-	-	0.00	0.00	-	-	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	0.01
Al		-	-	0.67	0.31	-	-	0.35	0.41	0.38	0.05	-	-	0.58	0.09
Cr		-	-	0.01	0.01	-	-	0.00	0.01	0.02	0.02	-	-	0.03	0.03
Fe		-	-	0.22	0.14	-	-	0.10	0.06	0.17	0.07	-	-	0.21	0.04
Mn		-	-	0.01	0.01	-	-	0.02	0.02	0.05	0.02	-	-	0.10	0.01
Mg		-	-	23.30	0.18	-	-	23.47	0.47	23.72	0.15	-	-	23.22	0.20
Ca		-	-	0.59	0.02	-	-	0.64	0.03	0.17	0.05	-	-	0.39	0.05
Na		-	-	0.11	0.06	-	-	0.08	0.11	0.06	0.01	-	-	0.14	0.02
K		-	-	0.01	0.01	-	-	0.02	0.01	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00
Ni		-	-	0.02	0.02	-	-	0.02	0.02	0.01	0.01	-	-	0.01	0.01
S		-	-	n.a.	-	-	-	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	0.01
O		-	-	48.45	0.54	-	-	45.19	0.39	46.56	0.46	-	-	46.49	0.20
Total		-	-	100.64	0.76	-	-	98.17	0.20	99.30	0.44	-	-	99.28	0.21

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience	1187*	1188*	1198**	1207	1210	1211**	1212
Métal							
Si	Na=4 55.25	Na=4 14.48	Na=4 0.00	Na=3 2.75	Na=4 10.11	Na=4 3.83	Na=4 8.43
Ti	0.07	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Al	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Cr	0.25	0.19	0.01	0.48	0.26	0.28	0.34
Fe	40.85	76.90	92.07	84.50	81.18	89.12	80.26
Mn	0.17	0.05	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
Mg	0.05	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Ca	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
Na	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni	2.29	5.29	0.07	3.79	4.25	0.07	5.14
S	0.01	1.18	2.12	1.73	0.85	1.39	1.29
O	0.36	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ta	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Total	99.37	98.37	94.34	93.27	96.70	94.73	95.51
Sulfure							
Si	-	Na=1 0.08	Na=2 0.00	Na=2 0.32	Na=1 0.44	Na=6 0.11	Na=4 0.04
Ti	-	0.06	0.01	0.28	0.27	0.41	0.31
Al	-	0.01	0.00	0.03	0.02	0.01	0.00
Cr	-	1.36	0.14	2.51	3.22	1.09	2.38
Fe	-	60.47	68.18	60.57	57.18	64.92	58.59
Mn	-	0.54	0.00	0.66	0.92	0.14	0.79
Mg	-	0.00	0.02	0.20	0.41	0.02	0.03
Ca	-	0.00	0.01	0.04	0.07	0.04	0.02
Na	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni	-	0.24	0.07	0.22	0.54	0.04	1.26
S	-	36.44	31.55	32.72	35.90	31.62	35.88
O	-	0.28	0.29	0.48	1.05	0.01	0.00
Total	-	99.47	100.15	98.01	100.01	98.42	99.30

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience	1243		1245		1247		1261		1262		1263	
<i>Sil. Liq.</i>	Na=3	1 σ	Na=3	1 σ	Na=3	1 σ	Na=4	1 σ	Na=3	1 σ	Na=3	1 σ
Si	28.22	0.15	30.18	0.28	30.03	0.04	29.20	0.18	29.79	0.19	29.82	0.12
Ti	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.06
Al	2.01	0.02	1.48	0.03	1.33	0.03	1.59	0.04	1.86	0.05	1.54	0.03
Cr	0.01	0.02	0.00	0.00	0.04	0.04	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.03
Fe	0.15	0.01	0.15	0.15	0.14	0.04	0.12	0.09	0.02	0.03	0.03	0.03
Mn	0.04	0.03	0.01	0.01	0.06	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00	0.05	0.06
Mg	15.12	0.20	16.38	0.08	16.93	0.08	15.98	0.18	14.56	0.13	15.69	0.10
Ca	2.32	0.09	1.46	0.07	1.26	0.03	1.70	0.07	2.08	0.02	1.58	0.05
Na	1.11	0.05	0.59	0.03	0.63	0.07	0.80	0.02	0.85	0.03	0.88	0.08
K	0.18	0.01	0.11	0.02	0.07	0.03	0.13	0.03	0.13	0.02	0.09	0.03
Ni	0.02	0.02	0.05	0.01	0.04	0.06	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
S	7.77	0.12	4.59	0.18	4.09	0.12	5.03	0.10	5.88	0.19	5.04	0.11
O	41.43	0.15	43.94	0.54	44.84	0.83	43.72	0.28	42.99	0.47	44.70	0.07
Total	98.45	0.27	99.07	0.94	99.48	0.84	98.40	0.20	98.38	0.64	99.56	0.08
<i>Opx</i>	Na=2	1 σ	-	-	-	-	2.00	-	2.00	-	Na=3	1 σ
Si	28.30	0.03	-	-	-	-	27.98	0.07	28.23	0.15	28.04	0.30
Ti	0.04	0.02	-	-	-	-	0.02	0.03	0.01	0.02	0.04	0.04
Al	0.13	0.02	-	-	-	-	0.26	0.06	0.37	0.05	0.24	0.04
Cr	0.00	0.00	-	-	-	-	0.01	0.01	0.04	0.01	0.00	0.01
Fe	0.04	0.06	-	-	-	-	0.12	0.06	0.03	0.03	0.01	0.00
Mn	0.00	0.00	-	-	-	-	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02
Mg	23.73	0.13	-	-	-	-	23.91	0.16	23.69	0.10	23.78	0.27
Ca	0.56	0.10	-	-	-	-	0.15	0.03	0.14	0.01	0.13	0.00
Na	0.00	0.00	-	-	-	-	0.04	0.02	0.05	0.02	0.06	0.03
K	0.02	0.03	-	-	-	-	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02
Ni	0.00	0.00	-	-	-	-	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	0.01
S	0.01	0.01	-	-	-	-	0.02	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03
O	48.41	0.37	-	-	-	-	47.60	0.26	48.51	0.14	47.64	1.64
Total	101.38	0.23	-	-	-	-	100.13	0.07	101.17	0.27	100.10	2.33

Tableau C-1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique.

Expérience	1243		1245		1247		1261		1262		1263	
Métal	Na=4	1 σ	Na=4	1 σ	Na=4	1 σ	Na=3	1 σ	Na=4	1 σ	Na=4	1 σ
Si	64.26	1.76	43.11	0.29	36.93	0.17	28.80	0.21	48.43	0.65	30.49	0.44
Ti	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Al	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Cr	0.44	0.10	0.43	0.05	0.60	0.02	0.36	0.02	0.39	0.03	0.47	0.01
Fe	32.11	1.16	52.46	0.56	58.29	0.17	57.87	0.23	39.30	0.23	54.68	1.06
Mn	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Mg	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Ca	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Na	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
K	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Ni	1.82	0.37	3.41	0.15	4.00	0.09	3.82	0.09	1.97	0.20	3.42	0.18
S	0.10	0.04	0.09	0.08	0.01	0.01	0.29	0.02	0.03	0.01	0.13	0.11
O	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Nb	0.15	0.09	0.20	0.07	0.24	0.03	8.59	0.56	0.32	0.01	10.50	1.75
Ta	0.15	0.10	0.00	0.00	0.26	0.04	0.07	0.11	9.52	0.87	0.04	0.03
Total	99.03	0.60	99.70	0.30	100.33	0.14	99.81	0.17	99.95	0.47	99.74	0.74
Sulfure												
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Na = nombre d'analyses. * Capsule MgO. **Poudre de départ basaltique. n.a. = non analysé. Les analyses de grains de coésite ou de phases accessoires ne sont pas présentées dans ce tableau.

Tableau D-1 : Analyses de l'échantillon 1082

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>	<i>2</i>	<i>-</i>	<i>1</i>	<i>-</i>	<i>1</i>	<i>-</i>
Mg24	83465	1134	207529	6482	-	-
Si29	-	-	280464	8901	186976	10651
Ca43	33994	992	1568	142	-	-
Ca44	32162	992	1778	61	-	-
Sc45	651.4	2.5	57.7	1.8	13.8	1.4
Ti47	1083.1	2.5	115.5	4.0	288.0	1.6
V51	22.9	0.9	11.6	0.6	326.0	2.5
Cr53	201.8	8.7	38.9	2.4	-	-
Fe57	1463	106	676	35	-	-
Ni60	15.1	0.3	0.72	0.13	51919.4	1.5
Y89	7.8	0.2	0.093	0.016	0.2	1.3
Zr90	971	41	2.113	0.092	48.5	1.2
Nb93	1.12	0.09	-	-	294.1	1.1
La139	3096	320	1.975	0.074	95.3	1.2
Ce140	557.5	8.4	0.479	0.027	14.9	1.3
Pr141	523	12	0.535	0.030	12.9	1.8
Nd146	543.9	9.1	1.110	0.092	13.7	1.4
Sm147	558	14	1.91	0.13	16.8	1.4
Eu153	575	19	0.977	0.049	11.9	1.2
Gd157	560.2	9.3	3.36	0.17	11.8	1.4
Tb159	567	12	4.38	0.14	12.8	1.2
Dy163	572	16	5.45	0.21	12.7	1.2
Ho165	591	13	7.40	0.24	14.9	1.2
Er166	551.4	8.2	8.16	0.28	10.5	1.2
Tm169	556	11	10.06	0.32	11.3	1.2
Yb172	566	13	11.96	0.42	12.6	1.3
Lu175	585	14	13.79	0.43	12.1	1.2
Hf178	638	15	1.77	0.10	15.2	1.2
Ta181	15.73	0.30	-	-	281.7	1.3
Pb208	0.204	0.062	-	-	0.5	2.1
Th232	716	22	-	-	16.9	1.3
U238	520	12	0.062	0.018	29.5	1.5

Tableau D-2 : Analyses de l'échantillon 1083b

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>	4	-	2	-	1	-
Mg24	153598	6196	273590	17215	19	1
Si29	293084	0	278111	0	203697	31652
Ca43	46470	2197	6109	1556	-	-
Ca44	46967	1797	5882	1145	-	-
Sc45	634	28	54	52	4.75	0.18
Ti47	906	33	58	52	76	57
V51	28.8	1.1	7.0	1.4	466	318
Cr53	328	14	31	12	7548	4576
Fe57	415	25	45	31	716197	0
Ni60	7.4	1.4	-	-	44746	7937
Y89	12.35	0.49	0.6	0.3	-	-
Zr90	1288	50	2.3	2.3	1.10	0.60
Nb93	0.861	0.087	-	-	422	219
La139	1265	48	0.43	0.39	0.29	0.23
Ce140	1287	46	0.51	0.52	-	-
Pr141	1192	50	0.60	0.66	0.15	0.11
Nd146	1264	46	1.34	0.50	-	-
Sm147	1227	46	3.5	1.1	-	-
Eu153	1239	54	1.10	0.56	-	-
Gd157	1135	40	8.0	4.8	-	-
Tb159	1082	43	6.9	5.7	-	-
Dy163	1162	50	10.0	7.3	-	-
Ho165	1109	42	8	10	0.117	0.023
Er166	1078	46	14	12	0.244	0.052
Tm169	1055	42	19	16	0.1300	0.0028
Yb172	1087	44	23	19	-	-
Lu175	1015	45	26	21	0.148	0.021
Hf178	1126	47	4.9	4.2	-	-
Ta181	9.76	0.66	-	-	377	136
Pb208	2.55	0.31	-	-	1.61	0.28
Th232	1295	55	0.87	0.71	-	-
U238	1289	50	1.29	0.70	0.88	0.20

Tableau D-3 : Analyses de l'échantillon 1083c

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	4	-	3	-	4	-	2	-
Mg24	104830	4117	211755	8817	-	-	181773	9613
Al27	27013	1109	7634	1384	-	-	-	-
Si29	275597	8787	274883	8909	232144	35759	-	-
Ca43	36565	1611	5428	1083	-	-	-	-
Ca44	36520	1648	4766	728	-	-	20421	1124
Sc45	569	24	101.4	4.8	7.8	1.2	1418	69
Ti47	716	34	99	22	33	19	13464	803
V51	21.5	1.1	5.80	0.55	231	108	-	-
Cr53	377	17	35.6	5.9	4821	1500	-	-
Mn55	981	39	93	27	139	65	54957	3433
Fe57	1045	65	94	37	585420	18516	-	-
Ni60	5.9	1.1	3.2	1.5	39443	2059	-	-
Y89	10.03	0.48	0.36	0.17	-	-	-	-
Zr90	1062	45	3.52	0.70	0.67	0.35	1584	80
Nb93	0.81	0.31	-	-	307	119	-	-
La139	1032	51	-	-	-	-	-	-
Ce140	938	44	1.7	1.7	-	-	88	14
Pr141	879	44	0.86	0.40	-	-	-	-
Nd146	908	50	2.1	1.3	-	-	-	-
Sm147	910	41	3.1	0.8	-	-	-	-
Eu153	971	47	1.14	0.52	-	-	-	-
Gd157	876	42	5.55	0.94	-	-	601	30
Tb159	876	41	7.37	0.44	-	-	-	-
Dy163	859	40	9.3	1.2	-	-	-	-
Ho165	864	39	12.3	1.3	-	-	-	-
Er166	783	41	14.4	1.4	-	-	-	-
Tm169	777	38	18.5	1.4	-	-	-	-
Yb172	776	37	21.9	2.4	-	-	-	-
Lu175	779	34	26.6	2.0	-	-	1330	62
Hf178	951	44	5.58	0.52	-	-	612	28
Ta181	7.6	0.6	-	-	290	122	-	-
Th232	1026	52	0.48	0.23	-	-	16.2	3.8
U238	925	48	0.60	0.31	0.48	0.23	282	14

Tableau D-4 : Analyses de l'échantillon 1093

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>		-		-		-
Mg24	175019	51343	252979	12378	-	-
Si29	283362	0	279543	0	149467	7175
Ca43	33601	22930	6830	1977	-	-
Ca44	34141	22737	7062	2070	-	-
Sc45	466	260	187	33	2.16	0.21
Ti47	522	250	213	20	5.9	1.8
V51	8.1	1.4	5.7	1.9	129	38
Cr53	122.4	5.7	44	10	2540	611
Fe57	396	64	188	132	750998	0
Ni60	2.6	0.7	-	-	46937	1682
Y89	12	10	0.62	0.25	-	-
Zr90	3049	2492	31.5	5.9	-	-
Nb93	0.280	0.015	-	-	119	17
La139	2745	2340	11.0	7.3	-	-
Ce140	1010	843	4.5	2.2	-	-
Pr141	933	792	5.1	1.5	-	-
Nd146	971	826	7.4	1.7	-	-
Sm147	979	831	12.32	0.92	-	-
Eu153	979	823	4.50	0.84	-	-
Gd157	906	763	18.3	6.0	-	-
Tb159	871	726	25.4	6.1	-	-
Dy163	938	766	36.3	9.0	-	-
Ho165	902	734	45	11	-	-
Er166	852	669	52	14	-	-
Tm169	845	655	62	16	-	-
Yb172	839	662	70	19	-	-
Lu175	796	605	80	19	-	-
Hf178	977	803	15.0	3.8	-	-
Ta181	3.2	2.7	0.17	0.10	135.5	1.3
Pb208	-	-	-	-	-	-
Th232	1027	865	2.1	1.5	-	-
U238	835	692	2.2	1.6	-	-

Tableau D-5 : Analyses de l'échantillon 1093b

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	<i>2</i>	<i>-</i>	<i>6</i>	<i>-</i>	<i>3</i>	<i>-</i>	<i>1</i>	<i>-</i>
Mg24	91326	5768	197820	13948	-	-	25.67	4.3
Al27	28816	5360	11715	865	-	-	-	-
Si29	283296	9844	276021	9680	172971	34976	47969	9597
Ca43	42273	9826	9187	2493	-	-	-	-
Ca44	42896	10053	7709	972	-	-	-	-
Sc45	614	133	195	13	4.9	1.0	2.8	1.3
Ti47	595	142	201	24	33	34	5645	897
V51	5.09	0.87	6.1	1.0	312	67	3086	485
Cr53	100	68	57	17	5076	1084	27460	3800
Mn55	1428	262	518	36	766	436	23010	3188
Fe57	880	262	270	99	752191	23789	563065	17817
Ni60	4.4	1.9	-	-	58900	9390	14447	2222
Y89	17.2	3.2	0.70	0.45	-	-	-	-
Zr90	4311	921	50	22	1.3	1.8	370	56
Nb93	0.31	0.18	-	-	264	42	1809	275
La139	3836	756	17	15	-	-	-	-
Ce140	1284	227	7.4	6.0	-	-	1.42	0.24
Pr141	1193	239	7.7	4.6	-	-	-	-
Nd146	1220	208	9.6	5.3	-	-	-	-
Sm147	1259	253	17.2	5.4	-	-	-	-
Eu153	1320	253	8.4	4.9	-	-	-	-
Gd157	1197	248	24.5	6.6	-	-	-	-
Tb159	1199	240	32.6	5.9	-	-	-	-
Dy163	1194	232	42.7	7.6	-	-	-	-
Ho165	1175	243	51.9	5.9	-	-	-	-
Er166	1051	219	57.0	7.4	-	-	-	-
Tm169	1047	204	65.8	7.0	-	-	-	-
Yb172	1041	233	77.5	9.0	-	-	-	-
Lu175	1012	200	85.9	8.2	-	-	0.327	0.090
Hf178	1403	285	21.4	5.6	-	-	17.1	2.6
Ta181	3.61	0.62	-	-	211	32	814	118
Th232	1421	279	6.0	5.7	-	-	0.45	0.13
U238	1109	188	5.8	4.7	-	-	99	14

Tableau D-6 : Analyses de l'échantillon 1133

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	<i>3</i>	<i>-</i>	<i>2</i>	<i>-</i>	<i>3</i>	<i>-</i>	<i>2</i>	<i>-</i>
Mg24	172563	12175	216365	13871	-	-	4.0	1.9
Si29	304116	9883	282894	9098	109278	8959	131301	100817
Ca43	14364	1161	2129	344	-	-	-	-
Ca44	14236	946	2153	310	50	15	-	-
Sc45	252	19	58.0	6.0	1.24	0.10	2.3	2.5
Ti47	545	41	134	15	4.7	1.1	205	259
V51	11.0	1.6	8.2	1.3	90.5	7.4	292	336
Cr53	176	19	61.1	4.8	2304	253	5697	6047
Fe57	2682	371	633	52	789398	24965	572599	18150
Ni60	8.0	1.8	-	-	43606	6219	43092	9641
Y89	3.29	0.18	0.135	0.039	-	-	-	-
Zr90	505	38	2.57	0.43	-	-	2.3	2.8
Nb93	0.46	0.10	-	-	98.1	4.6	241	239
La139	490	32	0.47	0.26	-	-	-	-
Ce140	255	16	0.40	0.15	-	-	-	-
Pr141	236	15	0.59	0.11	-	-	-	-
Nd146	243	14	0.98	0.37	-	-	-	-
Sm147	251	16	2.03	0.44	-	-	-	-
Eu153	265	16	0.96	0.42	-	-	-	-
Gd157	248	16	3.48	0.78	-	-	-	-
Tb159	253	17	4.91	0.45	-	-	-	-
Dy163	256	17	6.48	0.75	-	-	-	-
Ho165	266	17	8.3	1.1	-	-	-	-
Er166	246	14	9.3	1.5	-	-	-	-
Tm169	252	18	11.7	1.7	-	-	-	-
Yb172	262	19	14.1	2.3	-	-	-	-
Lu175	261	17	16.3	2.2	-	-	-	-
Hf178	290	21	2.21	0.57	-	-	-	-
Ta181	9.7	1.3	-	-	110	11	172	117
Pb208	-	-	-	-	0.25	0.15	2.3	2.1
Th232	289	18	-	-	-	-	-	-
U238	255	19	0.36	0.34	-	-	-	-

Tableau D-7 : Analyses de l'échantillon 1135

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	3	-	2	-	2	-	2	-
Mg24	127242	9998	222917	16244	64	90	605	376
Si29	315381	10066	284530	9086	156887	15022	46643	34087
Ca43	20439	1615	2690	975	-	-	-	-
Ca44	20317	1053	2696	659	-	-	260	124
Sc45	437	20	75	11	1.41	0.45	-	-
Ti47	692	39	140	17	15.8	6.3	2952	1366
V51	16.1	0.9	14.1	2.1	310	98	3517	2139
Cr53	235	17	74.3	6.1	5219	181	25606	7061
Fe57	1675	121	363	73	745550	23578	542408	17169
Ni60	5.67	0.85	-	-	44956	4522	15458	4754
Y89	5.31	0.22	0.13	0.04	-	-	-	-
Zr90	523	17	2.8	1.9			28	24
Nb93	0.66	0.22	-	-	206	104	1518	1165
La139	515	28	1.3	1.6	-	-	2.66	0.22
Ce140	450	29	1.3	1.4	-	-	3.2	1.2
Pr141	415	28	1.3	1.1	-	-	2.41	0.62
Nd146	427	30	1.9	1.5	-	-	3.35	0.57
Sm147	439	29	2.8	2.1	-	-	2.66	0.60
Eu153	453	34	1.9	1.8	-	-	2.64	0.35
Gd157	427	27	4.0	2.0	-	-	-	-
Tb159	436	29	5.8	2.1	-	-	2.61	0.44
Dy163	438	36	7.5	3.0	-	-	2.93	0.45
Ho165	453	33	9.7	3.1	-	-	2.3	0.8
Er166	419	28	11.0	2.8	-	-	1.7	1.1
Tm169	425	30	13.4	3.3	-	-	2.63	0.50
Yb172	434	30	16.3	4.1	-	-	2.67	0.94
Lu175	439	32	18.9	4.1	-	-	1.26	0.47
Hf178	489	34	3.5	1.7	-	-	6.9	4.6
Ta181	11.4	1.5	-	-	241	111	973	588
Pb208	0.93	0.11	-	-	0.44	0.22	20.1	6.5
Th232	513	39	1.4	1.7	-	-	1.43	0.44
U238	433	39	-	-	-	-	14.9	5.2

Tableau D-8 : Analyses de l'échantillon 1136

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>	4	-	2	-	4	-
Mg24	96258	4320	227423	8698	43	51
Si29	312623	10011	282146	9036	27859	2069
Ca43	27835	2337	6189	390	-	-
Ca44	27705	2576	6167	278	-	-
Sc45	473	34	85	48	0.44	0.11
Ti47	810	57	186	149	63	63
V51	7.41	0.47	6.5	5.4	83	43
Cr53	122.3	6.7	68	38	2285	618
Fe57	3746	918	3088	475	803522	25412
Ni60	47	77	160	179	54708	5335
Y89	8.46	0.87	0.59	0.18	-	-
Zr90	823	117	8.2	8.1	-	-
Nb93	1.03	0.62	0.086	0.043	52	16
La139	953	88	7.7	6.8	0.145	0.070
Ce140	753	89	7.1	5.9	0.182	0.074
Pr141	701	83	7.0	6.0	0.105	0.033
Nd146	719	83	8.2	6.5	-	-
Sm147	730	89	10.9	8.2	-	-
Eu153	770	95	8.8	6.9	-	-
Gd157	695	90	13	10	-	-
Tb159	708	89	16	12	-	-
Dy163	705	83	19	14	-	-
Ho165	716	87	22	17	-	-
Er166	652	79	23	16	-	-
Tm169	649	78	27	19	-	-
Yb172	650	73	32	22	-	-
Lu175	650	74	33	23	-	-
Hf178	792	135	10	11	-	-
Ta181	18.0	2.3	0.32	0.19	45.6	5.9
Pb208	-	-	-	-	-	-
Th232	767	126	5.5	6.0	-	-
U238	748	104	5.8	6.0	0.56	0.57

Tableau D-9 : Analyses de l'échantillon 1136b

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	<i>5</i>	-	<i>2</i>	-	<i>5</i>	-	<i>2</i>	-
Mg24	104214	5466	232859	12972	2313	2938	141263	132008
Al27	29051	1406	2508	647	-	-	-	-
Si29	312623	10046	282149	9146	54474	21582	-	-
Ca43	28110	1667	6618	835	-	-	-	-
Ca44	28298	1521	6414	350	-	-	21281	22023
Sc45	476	26	64.7	4.3	5.9	4.6	357	355
Ti47	838	42	83	43	71	72	1189	181
V51	7.58	0.54	-	-	118	60	801	77
Cr53	133.2	7.2	33.3	5.0	2684	839	8671	464
Mn55	1098	52	202	86	571	387	4202	212
Fe57	3058	131	1117	352	821548	25986	622419	20268
Ni60	8.4	2.5	63	73	61301	2685	56453	12556
Y89	8.46	0.51	0.70	0.09	-	-	-	-
Zr90	800	41	7.5	2.6	6.4	6.4	2450	2497
Nb93	0.65	0.10	-	-	80	19	355	32
La139	945	45	10.5	1.0	-	-	-	-
Ce140	736	36	9.4	2.9	11	15	642	628
Pr141	692	29	8.8	1.9	-	-	-	-
Nd146	709	30	9.0	2.5	-	-	-	-
Sm147	722	35	10.6	2.9	-	-	-	-
Eu153	767	36	9.1	1.0	-	-	-	-
Gd157	699	30	12.1	2.6	-	-	381	320
Tb159	702	34	13.2	1.9	-	-	-	-
Dy163	703	35	14.4	2.7	-	-	-	-
Ho165	715	34	15.7	2.8	-	-	-	-
Er166	655	33	16.1	2.8	-	-	-	-
Tm169	655	34	18.3	2.1	-	-	-	-
Yb172	657	33	19.9	2.3	-	-	-	-
Lu175	658	31	22.3	2.6	-	-	461	482
Hf178	763	36	7.6	2.3	-	-	585	512
Ta181	19.34	0.92	0.221	0.059	57.0	5.1	161	26
Th232	752	36	7.6	1.5	-	-	646	632
U238	728	34	6.0	1.0	12	17	555	431

Tableau D-10 : Analyses de l'échantillon 1137

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	<i>3</i>	-	<i>1</i>	-	<i>3</i>	-	<i>3</i>	-
Mg24	132352	5582	187230	7702	95	67	75	26
Si29	242741	7721	273499	8709	-	-	-	-
Ca43	26896	1160	5363	554	-	-	-	-
Ca44	27192	961	5403	229	-	-	-	-
Sc45	608	22	132.1	4.8	0.65	0.42	0.54	0.10
Ti47	2202	70	227.1	8.3	-	-	4.0	3.3
V51	302	19	189	10	18	10	81	109
Cr53	2738	199	1742	83	1112	491	2915	3400
Fe57	84231	4999	38221	2176	805714	25480	621601	19663
Ni60	70.4	8.3	53.8	8.1	49543	12110	40569	3567
Y89	10.63	0.51	0.29	0.06	-	-	-	-
Zr90	1203	53	3.86	0.21	0.45	0.31	1.18	0.88
Nb93	986	59	0.679	0.055	5.6	4.6	29	39
La139	1333	101	0.87	0.15	0.64	0.45	0.85	0.48
Ce140	1234	95	1.65	0.20	0.76	0.63	1.6	1.1
Pr141	1166	92	2.56	0.20	0.61	0.50	0.65	0.31
Nd146	1182	92	4.07	0.42	0.71	0.51	1.36	0.46
Sm147	1164	73	8.7	0.6	0.71	0.25	0.93	0.60
Eu153	1207	97	8.93	0.70	0.55	0.38	0.78	0.14
Gd157	1116	88	14.1	1.1	0.89	0.36	0.59	0.39
Tb159	1133	84	18.4	1.3	0.43	0.36	0.86	0.30
Dy163	1095	87	23.6	1.8	0.72	0.33	0.67	0.48
Ho165	1113	78	28.2	1.9	-	-	0.52	0.33
Er166	1012	82	31.3	2.5	0.44	0.32	0.86	0.13
Tm169	1006	72	36.4	2.5	0.44	0.22	0.63	0.27
Yb172	1009	72	42.1	2.9	0.61	0.15	0.68	0.49
Lu175	1006	68	47.5	3.1	0.43	0.36	0.51	0.21
Hf178	1247	90	7.68	0.59	-	-	-	-
Ta181	1057	73	0.44	0.10	0.55	0.40	1.17	0.71
Pb208	0.328	0.079	-	-	0.37	0.12	0.34	0.18
Th232	1496	111	-	-	-	-	-	-
U238	1254	120	0.208	0.066	0.86	0.55	2.2	1.8

Tableau D-11 : Analyses de l'échantillon 1140

	Liq.Sil.	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>	<i>2</i>	<i>-</i>	<i>7</i>	<i>-</i>
Mg24	135435	6229	-	-
Si29	316611	10305	416999	88511
Ca43	13035	875	-	-
Ca44	13240	1027	-	-
Sc45	270	14	3.05	0.81
Ti47	191	15	303	163
V51	0.78	0.34	245	52
Cr53	13.5	6.4	4578	430
Fe57	40	47	525464	16629
Ni60	-	-	30572	4975
Y89	3.58	0.23	-	-
Zr90	461	37	-	-
Nb93	0.11	0.10	144	33
La139	514	27	-	-
Ce140	251	19	-	-
Pr141	230	11	-	-
Nd146	240	14	-	-
Sm147	247	14	-	-
Eu153	260	17	-	-
Gd157	244	15	-	-
Tb159	249	18	-	-
Dy163	247	23	-	-
Ho165	261	21	-	-
Er166	241	22	-	-
Tm169	250	21	-	-
Yb172	253	19	-	-
Lu175	258	17	-	-
Hf178	275	24	-	-
Ta181	0.47	0.14	157	37
Pb208	-	-	0.92	0.44
Th232	285	21	-	-
U238	230	16	-	-

Tableau D-12 : Analyses de l'échantillon 1141

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>	<i>4</i>	<i>-</i>	<i>2</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>
Mg24	141304	4980	234897	9012	54	55
Al27	13880	653	4385	159	-	-
Si29	329674	10517	281836	9343	2187950	1025322
Ca43	13905	1047	2272	599	-	-
Ca44	13972	731	2146	107	537	142
Sc45	221	13	43.3	1.7	1.47	0.17
Ti47	348	17	74.3	4.9	127	92
V51	4.10	0.25	3.10	0.42	141	38
Cr53	55.4	3.8	-	-	2375	206
Mn55	549	25	143.1	8.3	883	538
Fe57	463	25	118	17	661766	20930
Ni60	-	-	-	-	29996	2918
Y89	3.06	0.17	-	-	-	-
Zr90	239	14	1.22	0.20	1.18	0.91
Nb93	0.254	0.067	-	-	133	12
Ba137	19.4	1.2	-	-	-	-
La139	244	10	0.45	0.37	-	-
Ce140	221.6	8.2	0.49	0.48	-	-
Pr141	205.8	7.5	0.68	0.31	-	-
Nd146	214.9	8.4	1.20	0.45	-	-
Sm147	221.8	8.7	2.3	1.1	-	-
Eu153	235	10	1.08	0.21	-	-
Gd157	215.2	9.1	2.69	0.55	-	-
Tb159	220.8	8.5	3.72	0.32	-	-
Dy163	226.6	8.5	5.22	0.49	-	-
Ho165	233.3	9.2	6.41	0.45	-	-
Er166	217.5	8.1	6.87	0.50	-	-
Tm169	222.8	8.7	8.55	0.46	-	-
Yb172	228	10	9.9	1.9	-	-
Lu175	230.0	8.5	11.59	0.57	-	-
Hf178	243	12	2.02	0.34	0.21	0.15
Ta181	1.378	0.085	-	-	128	15
Th232	247	11	-	-	-	-
U238	219.1	9.0	-	-	0.30	0.31

Tableau D-13 : Analyses de l'échantillon 1143

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>	<i>2</i>	<i>-</i>	<i>2</i>	<i>-</i>	<i>5</i>	<i>-</i>
Mg24	70402	7478	207250	14007	147	205
Al27	20609	1172	7219	2193	-	-
Si29	328300	10937	272387	9430	468551	205661
Ca43	19712	1852	4174	1461	-	-
Ca44	18135	1265	4372	508	-	-
Sc45	310	20	74	13	12.4	2.0
Ti47	204	15	42	10	486	65
V51	9	10	1.64	0.69	221	16
Cr53	117	141	-	-	4028	284
Mn55	355	43	63.8	6.6	1493	241
Fe57	11004	15296	-	-	617323	19534
Ni60	988	1394	-	-	41236	2926
Y89	4.39	0.34	0.25	0.11	-	-
Zr90	410	26	12.0	2.4	22.6	1.9
Nb93	10	14	-	-	168	25
La139	378	31	10.5	1.6	-	-
Ce140	325	24	10.3	2.4	-	-
Pr141	303	28	8.9	1.7	-	-
Nd146	316	29	9.1	2.1	-	-
Sm147	335	24	9.4	1.8	-	-
Eu153	352	27	11.0	3.2	-	-
Gd157	329	27	10.0	1.9	-	-
Tb159	333	32	12.3	2.0	-	-
Dy163	339	33	13.2	3.1	-	-
Ho165	355	31	15.3	3.4	-	-
Er166	327	24	15.2	2.2	-	-
Tm169	332	29	17.1	3.4	-	-
Yb172	338	24	18.8	1.5	-	-
Lu175	345	27	21.5	4.0	-	-
Hf178	385	29	12.3	2.4	2.9	1.0
Ta181	5.0	6.8	-	-	133	27
Th232	392	26	11.7	2.5	-	-
U238	324	32	9.8	2.7	3.31	0.76

Tableau D-14 : Analyses de l'échantillon 1162

	Liq.Sil.	σ	Métal	σ
N.a.	2	-	6	-
Mg24	162715	9309	-	-
Al27	11965	732	-	-
Si29	312971	10041	459388	221948
Ca43	10854	1182	-	-
Ca44	11061	725	-	-
Sc45	197	11	12.7	6.2
Ti47	163	19	393	274
V51	1.16	0.39	313	56
Cr53	-	-	5770	919
Mn55	177	22	3580	2120
Fe57	79	28	606463	112881
Ni60	8.9	2.5	44163	13301
Y89	2.49	0.17	-	-
Zr90	204	15	21	15
Nb93	0.183	0.064	355	154
La139	201	15	-	-
Ce140	171	12	-	-
Pr141	162	11	-	-
Nd146	168	12	-	-
Sm147	176	12	-	-
Eu153	186	14	-	-
Gd157	171	14	-	-
Tb159	177	14	-	-
Dy163	181	12	-	-
Ho165	187	14	-	-
Er166	174	12	-	-
Tm169	178	12	-	-
Yb172	184	12	-	-
Lu175	186	13	-	-
Hf178	195	16	-	-
Ta181	0.363	0.057	220	37
Th232	210	14	-	-
U238	170	13	-	-

Tableau D-15 : Analyses de l'échantillon 1165

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>	<i>3</i>	<i>-</i>	<i>2</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>
Mg24	131483	9091	215820	11159	117	159
Al27	13437	1133	2467	138	-	-
Si29	304626	9705	284420	12282	675484	75827
Ca43	12560	1374	-	-	-	-
Ca44	12294	1278	-	-	243	90
Sc45	230	20	39.3	4.3	19.9	1.2
Ti47	114.1	7.1	-	-	496	32
V51	2.1	2.4	-	-	219	22
Cr53	34	33	-	-	4429	205
Mn55	193	25	-	-	3030	135
Fe57	2129	3417	-	-	516827	16346
Ni60	166	270	-	-	32617	1749
Y89	3.12	0.23	-	-	-	-
Zr90	423	36	2.61	0.67	57.2	4.5
Nb93	1.6	1.7	-	-	131	16
La139	309	26	-	-	-	-
Ce140	219	18	-	-	-	-
Pr141	204	17	-	-	-	-
Nd146	213	17	2.9	1.2	-	-
Sm147	223	18	-	-	-	-
Eu153	234	22	-	-	-	-
Gd157	218	20	-	-	-	-
Tb159	225	20	2.79	0.40	-	-
Dy163	229	21	3.6	1.1	-	-
Ho165	239	24	3.62	0.44	-	-
Er166	221	21	5.79	0.92	-	-
Tm169	226	22	5.63	0.57	-	-
Yb172	233	22	6.4	1.3	-	-
Lu175	234	22	7.44	0.67	-	-
Hf178	240	26	-	-	3.48	0.30
Ta181	2.1	2.9	-	-	109	10
Th232	273	24	-	-	-	-
U238	199	19	-	-	6.0	1.1

Tableau D-16 : Analyses de l'échantillon 1178

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
N.a.	4	-	5	-	4	-
Mg24	137520	5013	208166	7309	1.71	0.33
Al27	19359	620	3783	553	-	-
Si29	286263	9073	276525	8779	443755	30859
Ca43	16680	561	1274	478	-	-
Ca44	16915	554	1039	82	148	19
Sc45	286.4	8.9	45.0	5.0	8.07	0.48
Ti47	122.6	4.2	19.8	1.7	337	12
V51	1.17	0.16	0.78	0.29	151.6	5.5
Cr53	17.1	1.8	-	-	3095	131
Mn55	307.1	9.4	22.6	2.9	2261	76
Fe57	110.2	9.3	-	-	544477	17219
Ni60	1.02	0.27	-	-	29296	1068
Y89	3.79	0.13	0.08	0.02	-	-
Zr90	588	19	1.15	0.13	43.4	1.4
Nb93	0.119	0.028	-	-	74.2	4.4
La139	570	20	0.11	0.04	-	-
Ce140	343	12	-	-	-	-
Pr141	320	12	0.20	0.05	-	-
Nd146	330	12	0.40	0.11	-	-
Sm147	336	12	0.77	0.20	-	-
Eu153	349	14	0.20	0.10	-	-
Gd157	329	11	1.63	0.23	-	-
Tb159	337	12	2.37	0.18	-	-
Dy163	338	13	3.37	0.30	-	-
Ho165	349	12	4.36	0.46	-	-
Er166	323	13	5.17	0.64	-	-
Tm169	327	11	6.59	0.80	-	-
Yb172	334	13	7.76	0.71	-	-
Lu175	338	12	9.8	1.2	-	-
Hf178	360	13	1.26	0.21	3.40	0.39
Ta181	0.286	0.059	-	-	74.8	4.0
Th232	352	12	-	-	-	-
U238	327	13	-	-	5.21	0.19

Tableau D-17 : Analyses de l'échantillon 1183

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
N.a.	5	-	3	-	4	-	2	-
Mg24	139096	5494	193215	7334	-	-	7.1	8.1
Al27	20827	685	4698	153	-	-	-	-
Si29	243755	7720	266061	8454	-	-	-	-
Ca43	18557	591	2570	322	-	-	-	-
Ca44	18546	630	3090	177	-	-	-	-
Sc45	407	13	86.4	3.4	-	-	-	-
Ti47	1133	37	120.4	5.3	-	-	-	-
V51	284	10	177.3	6.3	33.0	1.2	51	35
Cr53	2313	72	1398	44	1336	131	1147	172
Mn55	2058	63	1145	35	16.0	1.4	51	36
Fe57	68003	3812	26602	1388	832640	26331	695260	21988
Ni60	64.7	2.3	29.1	7.9	66314	4044	55263	16068
Y89	5.25	0.18	0.126	0.043	-	-	-	-
Zr90	515	18	1.56	0.13	-	-	-	-
Nb93	427	16	0.329	0.090	11.22	0.38	3.0	1.7
La139	526	20	0.264	0.053	-	-	-	-
Ce140	508	18	0.583	0.045	-	-	-	-
Pr141	471	18	0.851	0.052	-	-	-	-
Nd146	479	19	1.52	0.26	-	-	-	-
Sm147	478	17	3.15	0.25	-	-	-	-
Eu153	492	22	2.95	0.24	-	-	-	-
Gd157	465	16	5.49	0.33	-	-	-	-
Tb159	473	17	7.15	0.34	-	-	-	-
Dy163	467	20	9.28	0.59	-	-	-	-
Ho165	477	18	11.77	0.46	-	-	-	-
Er166	440	19	13.27	0.60	-	-	-	-
Tm169	443	16	15.91	0.59	-	-	-	-
Yb172	449	19	19.23	0.87	-	-	-	-
Lu175	455	17	21.97	0.84	-	-	-	-
Hf178	503	19	2.75	0.35	-	-	-	-
Ta181	422	14	0.186	0.032	-	-	-	-
Th232	589	21	-	-	-	-	-	-
U238	505	21	0.068	0.036	-	-	-	-

Tableau D-18 : Analyses de l'échantillon 1184

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
N.a.	2	-	2	-	5	-
Mg24	114693	4086	208879	16797	61	45
Al27	24147	883	2627	626	-	-
Si29	302621	9684	276550	9038	704251	51673
Ca43	22998	1679	5809	1703	-	-
Ca44	23324	879	4992	1349	202	16
Sc45	504	19	43	14	12.16	0.44
Ti47	62.6	3.6	14.9	3.4	706	213
V51	0.38	0.24	-	-	252	102
Cr53	8.1	3.0	11.0	4.6	4862	1033
Mn55	102.0	4.6	47	17	4664	553
Fe57	45	14	83	21	414956	13123
Ni60	-	-	-	-	25636	6071
Y89	5.70	0.26	0.51	0.22	-	-
Zr90	368	14	0.75	0.15	138	42
Nb93	-	-	-	-	138	62
La139	534	20	0.159	0.059	-	-
Ce140	497	19	0.243	0.076	0.178	0.053
Pr141	467	17	0.246	0.053	-	-
Nd146	482	18	-	-	-	-
Sm147	501	18	0.80	0.31	-	-
Eu153	520	21	0.201	0.092	-	-
Gd157	488	20	1.08	0.39	-	-
Tb159	497	19	1.18	0.64	-	-
Dy163	503	20	1.4	1.1	-	-
Ho165	518	19	2.1	1.4	-	-
Er166	482	18	2.8	1.9	-	-
Tm169	491	19	3.5	2.2	-	-
Yb172	501	20	4.1	2.7	-	-
Lu175	504	19	5.4	3.3	0.115	0.058
Hf178	526	20	0.74	0.52	24.2	6.5
Ta181	0.156	0.041	-	-	147	69
Th232	629	23	-	-	0.223	0.047
U238	394	14	-	-	56	17

Tableau D-19 : Analyses de l'échantillon 1188

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Olivine	σ
<i>N.a.</i>	2	-	3	-	4	-	2	-
Mg24	153145	22206	197910	8599	1727	1612	292716	13838
Al27	29945	3824	1841	561	-	-	644	48
Si29	230756	7416	272518	8843	144767	9380	195802	6313
K39	6619	730	-	-	-	-	-	-
Ca43	49145	4995	5603	800	-	-	-	-
Ca44	50605	5359	5736	332	132	20	719	92
Sc45	465	64	30	8	4	1	49.0	3.0
Ti47	566	51	22	11	411	110	34.0	3.2
V51	4.29	0.83	-	-	300	53	2.48	0.27
Cr53	100.5	7.9	15	12	4148	547	13.6	2.6
Mn55	1711	252	89	28	2653	630	156	10
Fe57	1479	205	307	267	769005	24319	117	13
Co59	1.42	0.16	0.25	0.15	-	-	-	-
Ni60	22.4	2.6	4.3	3.0	52069	1801	3.5	3.5
Cu65	8.52	0.76	1.53	0.76	-	-	2.44	0.72
Zn66	16.8	2.3	7.8	1.8	-	-	7.9	1.1
Ga71	51.3	5.0	-	-	-	-	-	-
Rb85	32.6	2.5	-	-	-	-	-	-
Sr88	70.0	5.5	0.114	0.048	-	-	-	-
Y89	20.9	3.0	0.80	0.11	-	-	0.09	0.04
Zr90	1481	169	2.1	1.0	10.1	3.2	1.16	0.15
Nb93	0.35	0.28	-	-	161	20	-	-
Ba137	70.8	5.7	-	-	-	-	-	-
La139	1437	148	0.72	0.71	-	-	0.14	0.04
Ce140	1070	105	0.72	0.61	1.3	1.0	0.29	0.05
Pr141	1006	105	0.70	0.47	-	-	0.16	0.03
Nd146	1032	114	0.75	0.28	-	-	-	-
Sm147	1036	118	1.1	1.0	-	-	-	-
Eu153	1118	81	0.9	1.0	-	-	0.16	0.05
Gd157	1006	118	2.0	1.3	0.99	0.57	0.75	0.20
Tb159	1015	126	2.3	1.6	-	-	1.13	0.21
Dy163	997	126	3.3	2.1	-	-	1.97	0.25
Ho165	1011	142	3.3	2.3	-	-	2.84	0.25
Er166	919	128	3.6	2.4	-	-	3.59	0.57
Tm169	901	123	4.5	3.1	-	-	5.62	0.47
Yb172	901	122	5.0	3.3	-	-	7.55	0.78
Lu175	884	124	6.2	4.3	0.81	0.41	11.37	0.89
Hf178	1027	124	1.17	0.47	2.0	1.1	1.27	0.29
Ta181	3.5	1.0	-	-	121.7	9.1	-	-
Pb208	-	-	-	-	-	-	-	-
Th232	1287	155	0.37	0.36	1.1	1.0	0.18	0.05
U238	995	83	0.41	0.44	3.8	1.5	0.18	0.12

Tableau D-20 : Analyses de l'échantillon 1198

	Liq.Sil.	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	<i>5</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>	<i>3</i>	<i>-</i>
Mg24	82144	3056	625	511	207	158
Al27	82929	2870	-	-	-	-
Si29	192154	6150	-	-	-	-
Ca43	70089	2717	-	-	-	-
Ca44	71026	2609	920	521	-	-
Sc45	320	11	-	-	-	-
Ti47	3148	117	32	19	-	-
V51	450	16	17.3	6.1	108	140
Cr53	590	23	160	22	499	650
Mn55	1003	37	-	-	61	19
Fe57	91118	2835	920748	29123	681798	21569
Ni60	1.28	0.29	765	69	965	178
Y89	16.96	0.61	-	-	-	-
Zr90	449	16	2.7	2.0	1.02	0.59
Nb93	313	11	2.9	2.2	2.9	2.6
La139	2316	96	20	18	7.2	5.3
Ce140	263	11	4.5	4.2	0.77	0.67
Pr141	255	11	-	-	-	-
Nd146	278	12	2.9	1.6	-	-
Sm147	297	13	-	-	-	-
Eu153	315	14	-	-	-	-
Gd157	309	15	-	-	-	-
Tb159	321	14	-	-	-	-
Dy163	331	15	-	-	-	-
Ho165	340	15	-	-	-	-
Er166	323	16	-	-	-	-
Tm169	328	15	-	-	-	-
Yb172	339	16	2.4	1.5	0.86	0.33
Lu175	346	16	2.3	1.9	0.91	0.49
Hf178	382	18	-	-	-	-
Ta181	283	13	2.1	1.6	0.65	0.41
Th232	246	12	1.6	1.1	-	-
U238	315	17	3.4	2.7	1.93	0.33

Tableau D-21 : Analyses de l'échantillon 1207

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	<i>5</i>	<i>-</i>	<i>3</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>	<i>1</i>	<i>-</i>
Mg24	93219	11463	231456	8230	-	-	-	-
Al27	29697	1357	1488	328	-	-	-	-
Si29	305783	9782	282538	9443	-	-	-	-
Ca43	29282	1649	6198	1453	-	-	-	-
Ca44	30437	1686	6298	249	-	-	-	-
Sc45	438	20	23.1	5.8	-	-	-	-
Ti47	852	37	19.3	7.9	9.3	3.4	-	-
V51	34.5	7.4	-	-	134	33	2299	87
Cr53	512	22	-	-	4871	439	17144	609
Mn55	1932	79	86	30	202	77		
Fe57	3426	762	804	1167	844984	26731	605654	19215
Ni60	13	24	-	-	41745	3730	2894	114
Y89	9.80	0.67	0.81	0.11	-	-	-	-
Zr90	894	59	1.47	0.71	-	-	-	-
Nb93	8.4	4.9	-	-	84	33	1719	60
La139	1014	57	-	-	-	-	-	-
Ce140	866	52	-	-	-	-	-	-
Pr141	800	45	-	-	-	-	-	-
Nd146	817	45	-	-	-	-	-	-
Sm147	819	48	-	-	-	-	-	-
Eu153	870	52	-	-	-	-	-	-
Gd157	776	45	-	-	-	-	-	-
Tb159	773	45	-	-	-	-	-	-
Dy163	762	43	-	-	-	-	-	-
Ho165	767	46	1.3	1.9	-	-	-	-
Er166	690	39	1.6	2.2	-	-	-	-
Tm169	682	40	1.9	2.7	-	-	-	-
Yb172	676	38	-	-	-	-	-	-
Lu175	668	37	2.9	3.6	-	-	-	-
Hf178	825	51	-	-	-	-	-	-
Ta181	201	12	-	-	154	57	827	31
Th232	1015	59	-	-	-	-	-	-
U238	808	49	-	-	-	-	-	-

Tableau D-22 : Analyses de l'échantillon 1210

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
N.a.	4	-	4	-	3	-	2	-
Mg24	158828	5174	204783	9833	729	31	-	-
Al27	14046	448	3157	248	-	-	-	-
Si29	294849	9353	281502	9414	13835		97495	35696
Ca43	11735	491	-	-	-	-	-	-
Ca44	12076	399	2292	1036	-	-	-	-
Sc45	241.3	7.8	50.4	2.6	2.3	1.0	-	-
Ti47	585	18	127	16	1478	62	-	-
V51	28.3	0.9	22.7	5.2	3198	125	273	75
Cr53	381	14	161	22	23955	1238	2642	560
Mn55	1102	38	436	44	5540	930	-	-
Fe57	3298	121	1735	246	571837	18122	811769	25694
Ni60	7.95	0.81	85	16	13369	2937	48434	5647
Y89	2.80	0.10	0.136	0.066	-	-	-	-
Zr90	260.2	8.2	2.30	0.64	34.2	4.1		
Nb93	1.744	0.065	2.24	0.62	1800	65	376	84
La139	316	11	1.59	0.82	25	10	-	-
Ce140	240.9	8.3	1.28	0.56	23.4	5.6	-	-
Pr141	223.9	8.6	1.37	0.66	-	-	-	-
Nd146	230.8	8.4	1.39	0.60	19.5	4.9	-	-
Sm147	237.3	9.2	2.80	0.75	16.5	7.1	-	-
Eu153	248	10	1.64	0.62	-	-	-	-
Gd157	230.3	9.4	3.85	0.59	8.9	6.2	-	-
Tb159	236.2	9.2	4.43	0.49	-	-	-	-
Dy163	240.7	9.1	5.91	0.49	-	-	-	-
Ho165	248	10	7.20	0.73	-	-	-	-
Er166	229.8	8.8	7.8	1.1	-	-	-	-
Tm169	234.2	9.1	-	-	-	-	-	-
Yb172	239.4	9.0	11.72	0.95	4.20	0.78	-	-
Lu175	241.9	9.2	13.24	0.79	2.07	0.20	-	-
Hf178	256	10	2.82	0.93	2.74	0.46	-	-
Ta181	31.9	1.2	1.79	0.45	726	40	430	137
Th232	262	12	1.18	0.67	10.6	4.2	-	-
U238	244	12	1.03	0.50	58	24	-	-

Tableau D-23 : Analyses de l'échantillon 1211

	Liq.Sil.	σ	Métal	σ	Sulfure	σ
<i>N.a.</i>	<i>6</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>
Mg24	92208	3541	-	-	246	29
Al27	54009	2173	-	-	-	-
Si29	265983	8567	33431	7963	-	-
Ca43	74579	3550	-	-	802	240
Ca44	64617	2625	-	-	788	87
Sc45	185.8	7.7	-	-	-	-
Ti47	1677	65	21	11	2621	90
V51	18.27	0.74	238	51	1053	63
Cr53	260	54	3345	393	9260	314
Mn55	442	27	-	-	1547	94
Fe57	4071	167	891148	28204	649233	20532
Ni60	-	-	482	49	444	15
Y89	10.81	0.41	-	-	-	-
Zr90	229.4	9.0	-	-	7.9	1.7
Nb93	2.44	0.42	168	40	499	44
La139	33407	1143	-	-	832	38
Ce140	139.6	4.9	-	-	5.22	0.20
Pr141	122.6	5.0	-	-	-	-
Nd146	135.0	5.2	-	-	3.76	0.31
Sm147	144.2	6.1	-	-	4.25	0.31
Eu153	157.4	5.7	-	-	-	-
Gd157	153.4	5.9	-	-	2.26	0.15
Tb159	156.6	6.5	-	-	-	-
Dy163	165.9	6.8	-	-	-	-
Ho165	168.9	6.5	-	-	-	-
Er166	160.0	6.3	-	-	-	-
Tm169	161.9	6.4	-	-	-	-
Yb172	165.2	7.0	-	-	1.82	0.11
Lu175	170.2	7.0	-	-	0.495	0.027
Hf178	207.1	8.1	-	-	0.60	0.11
Ta181	42.8	1.7	186	47	139	14
Th232	126.5	5.3	-	-	0.516	0.033
U238	173.8	8.0	-	-	20.26	0.82

Tableau D-24 : Analyses de l'échantillon 1212

	Liq.Sil.	σ	Opx	σ	Métal	σ
<i>N.a.</i>	4	-	5	-	4	-
Mg24	117487	4773	214104	19128	18	19
Al27	22268	1230	5817	1483	-	-
Si29	309342	9966	280800	9869	84454	12145
Ca43	21774	1240	-	-	-	-
Ca44	22064	960	3445	601	-	-
Sc45	359	17	98	21	-	-
Ti47	718	30	221	41	-	-
V51	14.90	0.65	19	4	303	30
Cr53	298	14	156	25	3760	322
Mn55	1576	106	917	118	168	63
Fe57	2395	119	1067	74	802566	25391
Ni60	6.04	0.50	-	-	61559	3436
Y89	5.78	0.26	-	-	-	-
Zr90	576	36	4.1	1.7	-	-
Nb93	0.76	0.30	-	-	187	34
La139	792	89	0.92	0.87	-	-
Ce140	491	24	1.04	0.55	-	-
Pr141	459	20	1.40	0.59	-	-
Nd146	473	22	2.17	0.72	-	-
Sm147	482	22	4.1	1.1	-	-
Eu153	499	22	2.02	0.64	-	-
Gd157	462	22	7.1	1.8	-	-
Tb159	467	21	9.8	2.4	-	-
Dy163	471	22	12.8	3.4	-	-
Ho165	480	21	16.5	4.3	-	-
Er166	441	20	18.0	4.4	-	-
Tm169	441	20	21.7	5.5	-	-
Yb172	444	20	25.2	5.8	-	-
Lu175	447	20	29.6	7.1	-	-
Hf178	498	29	5.3	2.0	-	-
Ta181	23.7	1.9	-	-	318	33
Th232	544	26	-	-	-	-
U238	477	24	-	-	-	-

Tableau E-1 : Paramètres thermodynamiques et calcul de fO_2 avec l'équilibre Si-SiO₂ (voir Chapitre 3).

Run	T(K)	P(GPa)	S(Si)	S(O ₂)	S(SiO ₂)	ΔrS	H(Si)	H(O ₂)	H(SiO ₂)	ΔH°	V(Si)	V(SiO ₂)	ΔV	ΔG°	aSiO ₂	X _{Si}	Y _{Si}	aSi	fO ₂	log(fO ₂ (IW))	ΔIW
1082	2023	5	96.5	269.2	162.7	203.0	49321	0	-894257	943578	1.12	1.99	-0.88	488974	1	3.1E-01	1.2E-01	3.7E-02	6.4E-12	-5.5	-5.7
1083	1883	5	94.6	266.5	157.0	204.0	49778	0	-895788	945565	1.09	1.99	-0.90	516479	1	3.5E-01	1.9E-01	6.5E-02	7.2E-14	-6.4	-6.7
1083-b	1883	5	94.6	266.5	157.0	204.0	49778	0	-895788	945565	1.09	1.99	-0.90	516479	1	3.6E-01	1.6E-01	5.8E-02	8.1E-14	-6.4	-6.7
1093	1953	5	95.6	267.8	159.9	203.5	49561	0	-895047	944607	1.10	1.99	-0.89	502706	1	2.6E-01	1.5E-01	3.9E-02	9.1E-13	-6.0	-6.1
1133	1963	5	95.7	268.0	160.3	203.5	49528	0	-894937	944465	1.11	1.99	-0.89	500741	1	2.0E-01	9.2E-02	1.9E-02	2.5E-12	-5.9	-5.7
1135	1923	5	95.6	267.8	159.9	203.5	49556	0	-895370	945026	1.10	1.99	-0.89	509015	1	2.8E-01	1.2E-01	3.3E-02	4.5E-13	-6.2	-6.2
1136	1913	5	95.0	267.1	158.3	203.8	49687	0	-895476	945163	1.10	1.99	-0.89	510571	1	7.1E-02	7.7E-02	5.5E-03	2.1E-12	-6.2	-5.5
1137	1973	5	95.8	268.2	160.7	203.4	49494	0	-894826	944321	1.11	1.99	-0.89	498778	1	1.3E-04	9.0E-02	1.2E-05	5.4E-09	-5.8	-2.4
1140	1973	5	95.8	268.2	160.7	203.4	49494	0	-894826	944321	1.11	1.99	-0.89	498778	1	5.5E-01	1.2E+00	6.9E-01	9.0E-14	-5.8	-7.2
1141	1873	5	94.4	266.3	156.6	204.1	49807	0	-895890	945697	1.09	1.99	-0.90	518450	1	4.1E-01	2.5E-01	1.0E-01	3.3E-14	-6.5	-7.0
1143	1873	5	94.4	266.3	156.6	204.1	49807	0	-895890	945697	1.09	1.99	-0.90	518450	1	4.9E-01	5.1E-01	2.5E-01	1.4E-14	-6.5	-7.4
1162	1923	5	95.6	267.8	159.9	203.5	49556	0	-895370	945026	1.10	1.99	-0.89	509015	1	5.9E-01	8.9E-01	5.3E-01	2.8E-14	-6.2	-7.4
1165	1873	5	94.4	266.3	156.6	204.1	49807	0	-895890	945697	1.09	1.99	-0.90	518450	1	6.1E-01	1.0E+00	6.1E-01	5.7E-15	-6.5	-7.8
1083-c	1883	5	94.6	266.5	157.0	204.0	49778	0	-895788	945565	1.09	1.99	-0.90	516479	1	3.6E-01	1.5E-01	5.4E-02	8.7E-14	-6.4	-6.6
1093-b	1953	5	95.6	267.8	159.9	203.5	49561	0	-895047	944607	1.10	1.99	-0.89	502706	1	2.7E-01	1.3E-01	3.4E-02	1.1E-12	-6.0	-6.0
1136-b	1913	5	95.0	267.1	158.3	203.8	49687	0	-895476	945163	1.10	1.99	-0.89	510571	1	6.8E-02	9.3E-02	6.3E-03	1.8E-12	-6.2	-5.5
1178	1853	5	94.1	265.9	155.8	204.2	49864	0	-896093	945956	1.09	1.99	-0.90	522395	1	5.8E-01	9.1E-01	5.3E-01	3.6E-15	-6.6	-7.8
1183	1993	5	96.1	268.6	161.5	203.2	49426	0	-894602	944029	1.11	1.99	-0.88	494854	1	7.5E-05	1.2E-01	9.2E-06	1.2E-08	-5.7	-2.2
1184	1913	5	95.0	267.1	158.3	203.8	49687	0	-895476	945163	1.10	1.99	-0.89	510571	1	6.6E-01	2.4E+00	1.6E+00	7.2E-15	-6.2	-7.9
1187	1858	5	94.2	266.0	156.0	204.2	49850	0	-896042	945892	1.09	1.99	-0.90	521409	1	7.0E-01	2.6E+00	1.8E+00	1.2E-15	-6.6	-8.3
1188	1963	5	95.7	268.0	160.3	203.5	49528	0	-894937	944465	1.11	1.99	-0.89	500741	1	2.5E-01	7.2E-02	1.8E-02	2.6E-12	-5.9	-5.7
1198	2073	5	97.2	270.1	164.7	202.6	49136	0	-893660	942796	1.12	1.99	-0.87	479194	1	6.5E-05	5.7E-02	3.7E-06	2.3E-07	-5.2	-1.4
1207	2073	5	97.2	270.1	164.7	202.6	49136	0	-893660	942796	1.12	1.99	-0.87	479194	1	4.3E-02	1.1E-01	4.8E-03	1.8E-10	-5.2	-4.5
1210	2073	5	97.2	270.1	164.7	202.6	49136	0	-893660	942796	1.12	1.99	-0.87	479194	1	1.6E-01	1.1E-01	1.8E-02	4.6E-11	-5.2	-5.1
1211	2123	5	97.8	271.0	166.6	202.2	48940	0	-893030	941969	1.13	2.00	-0.86	469436	1	6.1E-02	8.0E-02	4.9E-03	5.8E-10	-5.0	-4.3
1212	2123	5	97.8	271.0	166.6	202.2	48940	0	-893030	941969	1.13	2.00	-0.86	469436	1	1.3E-01	1.4E-01	1.8E-02	1.5E-10	-5.0	-4.9
176A	2444	26	101.7	276.4	167.8	210.3	47403	0	-887996	935399	1.06	1.34	-0.28	347967	1	5.0E-04	4.4E-04	2.2E-07	1.7E-01	1.3	-2.1
177	2410	26	101.7	276.4	167.8	210.3	47403	0	-887996	935399	1.06	1.34	-0.28	355117	1	1.1E-04	1.4E-03	1.5E-07	1.4E-01	1.2	-2.1
180	2292	26	99.9	273.9	162.2	211.7	48190	0	-890619	938809	1.03	1.33	-0.30	374517	1	2.7E-01	1.9E-02	5.3E-03	5.5E-07	0.9	-7.2
195	2345	26	100.5	274.8	164.2	211.2	47928	0	-889759	937686	1.04	1.34	-0.30	365175	1	3.0E-01	8.9E-04	2.6E-04	2.8E-05	1.1	-5.6
197	2357	26	100.7	275.0	164.6	211.1	47867	0	-889556	937423	1.04	1.34	-0.30	363090	1	8.0E-04	1.7E-02	1.4E-05	6.5E-04	1.1	-4.3
198	2360	26	100.7	275.1	164.7	211.1	47851	0	-889505	937356	1.04	1.34	-0.29	362569	1	1.0E-03	4.7E-02	4.7E-05	2.0E-04	1.1	-4.8
205	2349	26	100.6	274.9	164.3	211.2	47907	0	-889691	937599	1.04	1.34	-0.30	364480	1	3.6E-01	4.9E-04	1.8E-04	4.4E-05	1.1	-5.4
1243	1973	5	95.8	268.2	160.7	203.4	49494	0	-894826	944321	1.11	1.99	-0.89	498778	1	7.7E-01	4.3E+00	3.3E+00	1.9E-14	-5.83	-7.9
1245	1973	5	95.8	268.2	160.7	203.4	49494	0	-894826	944321	1.11	1.99	-0.89	498778	1	6.0E-01	1.0E+00	6.0E-01	1.0E-13	-5.83	-7.2
1247	2023	5	96.5	269.2	162.7	203.0	49321	0	-894257	943578	1.12	1.99	-0.88	488974	1	5.4E-01	6.0E-01	3.3E-01	7.3E-13	-5.52	-6.6
1261	2023	5	96.5	269.2	162.7	203.0	49321	0	-894257	943578	1.12	1.99	-0.88	488974	1	4.6E-01	4.9E-01	2.2E-01	1.1E-12	-5.52	-6.4
1262	2023	5	96.5	269.2	162.7	203.0	49321	0	-894257	943578	1.12	1.99	-0.88	488974	1	6.8E-01	2.9E+00	2.0E+00	1.2E-13	-5.52	-7.4
1263	2033	5	96.5	269.2	162.7	203.0	49285	0	-894257	943542	1.12	1.99	-0.88	486981	1	4.8E-01	4.9E-01	2.4E-01	1.3E-12	-5.46	-6.4

S = entropie ; ΔrS = entropie de réaction ; H = enthalpie ; ΔrH = enthalpie de réaction ; V = volume molaire ; ΔrV = Volume de réaction ; ΔG° = Energie de gibbs ; a = activité ; X = fraction molaire ; γ = coefficient d'activité ; fO₂ = fugacité d'oxygène absolue ; fO₂(IW) = fO₂ du tampon fer-wustite ; ΔIW = fO_2 relative au tampon IW.

Tableau E-2 : Calcul de fO_2 directement par rapport au tampon fer-wüstite (voir Chapitre 3).

Run	T(K)	P(bar)	XFeO	γ FeO	aFeO	XFe	γ Fe	aFe	ΔIW
1082	2023	5	1.81E-03	1.7	3.08E-03	6.36E-01	5.08E-01	3.23E-01	-4.0
1083	1883	5	2.25E-03	1.7	3.82E-03	5.67E-01	3.29E-01	1.86E-01	-3.4
1083-b	1883	5	1.84E-03	1.7	3.12E-03	5.82E-01	3.62E-01	2.11E-01	-3.7
1093	1953	5	1.76E-03	1.7	3.00E-03	6.03E-01	4.33E-01	2.61E-01	-3.9
1133	1963	5	3.51E-03	1.7	5.97E-03	6.47E-01	5.95E-01	3.85E-01	-3.6
1135	1923	5	2.14E-03	1.7	3.64E-03	6.22E-01	4.73E-01	2.94E-01	-3.8
1136	1913	5	5.58E-03	1.7	9.48E-03	6.75E-01	6.25E-01	4.22E-01	-3.3
1137	1973	5	9.17E-02	1.7	1.56E-01	6.60E-01	6.85E-01	4.52E-01	-0.9
1140	1973	5	2.57E-03	1.7	4.37E-03	3.56E-01	4.06E-02	1.45E-02	-1.0
1141	1873	5	1.53E-03	1.7	2.60E-03	5.24E-01	2.55E-01	1.34E-01	-3.4
1143	1873	5	2.09E-03	1.7	3.56E-03	4.52E-01	1.26E-01	5.69E-02	-2.4
1162	1923	5	8.44E-04	1.7	1.44E-03	3.72E-01	5.89E-02	2.19E-02	-2.4
1165	1873	5	9.84E-04	1.7	1.67E-03	3.52E-01	4.50E-02	1.58E-02	-2.0
1083-c	1883	5	1.13E-03	1.7	1.93E-03	5.75E-01	3.80E-01	2.19E-01	-4.1
1093-b	1953	5	2.26E-03	1.7	3.85E-03	6.10E-01	4.83E-01	2.95E-01	-3.8
1136-b	1913	5	5.16E-03	1.7	8.77E-03	6.45E-01	5.91E-01	3.81E-01	-3.3
1178	1853	5	2.37E-04	1.7	4.04E-04	3.83E-01	5.18E-02	1.99E-02	-3.4
1183	1993	5	7.64E-02	1.7	1.30E-01	6.29E-01	4.98E-01	3.13E-01	-0.8
1184	1913	5	7.77E-04	1.7	1.32E-03	2.61E-01	9.15E-03	2.39E-03	-0.5
1187	1858	5	1.65E-03	1.7	2.81E-03	2.59E-01	8.50E-03	2.20E-03	0.2
1188	1963	5	2.10E-03	1.7	3.56E-03	6.75E-01	6.27E-01	4.23E-01	-4.1
1198	2073	5	1.00E-01	1.7	1.70E-01	7.54E-01	6.98E-01	5.26E-01	-1.0
1207	2073	5	3.56E-03	1.7	6.05E-03	6.58E-01	5.41E-01	3.56E-01	-3.5
1210	2073	5	2.01E-03	1.7	3.41E-03	6.63E-01	5.77E-01	3.82E-01	-4.1
1211	2123	5	4.62E-03	1.7	7.85E-03	7.18E-01	6.45E-01	4.63E-01	-3.5
1212	2123	5	3.46E-03	1.7	5.89E-03	6.39E-01	5.42E-01	3.46E-01	-3.5
176A	2444	26	3.25E-04	1.7	5.53E-04	6.07E-01	1.86E+00	1.13E+00	-6.6
177	2410	26	1.45E-02	1.7	2.47E-02	5.47E-01	7.42E+00	4.06E+00	-4.4
180	2292	26	-	1.7	-	4.49E-01	2.87E+01	1.29E+01	-
195	2345	26	1.47E-03	1.7	2.50E-03	4.83E-01	1.84E+00	8.91E-01	-5.1
197	2357	26	3.58E-03	1.7	6.08E-03	5.19E-01	2.76E+01	1.43E+01	-6.7
198	2360	26	4.19E-03	1.7	7.12E-03	4.19E-01	3.06E+01	1.28E+01	-6.5
205	2349	26	7.28E-04	1.7	1.24E-03	4.81E-01	2.94E-01	1.41E-01	-4.1
1243	1973	5	1.30E-03	1.7	2.21E-03	1.92E-01	2.69E-01	5.16E-02	-2.7
1245	1973	5	1.36E-03	1.7	2.31E-03	3.66E-01	5.28E-02	1.93E-02	-1.8
1247	2023	5	1.24E-03	1.7	2.12E-03	4.27E-01	1.20E-01	5.11E-02	-2.8
1261	2023	5	1.14E-03	1.7	1.93E-03	4.60E-01	3.26E-01	1.50E-01	-3.8
1262	2023	5	2.28E-04	1.7	3.87E-04	2.78E-01	8.40E-03	2.34E-03	-1.6
1263	2033	5	3.20E-04	1.7	5.45E-04	4.31E-01	2.39E-01	1.03E-01	-4.6

a = activité ; X = fraction molaire ; γ = coefficient d'activité ; $\Delta IW = fO_2$ relative au tampon IW.